ÜBER DIE

BILDUNG VON THIODERIVATEN

AUS

AROMATISCHEN ALDEHYDEN, KETONEN UND HYDROLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

GEORG KRÄNZLEIN

AUS

WASSERTRÜDINGEN.

KGL. BAYER. LANDWIRTSCH. BIBL.

WÜRZBURG.

BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS

1907.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

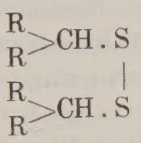
https://archive.org/details/IA41549805_0044

Allgemeiner Teil.

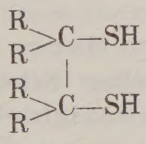
Die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf aromatische Aldehyde und Ketone ist schon verschiedentlich eingehend studiert worden.

Laurent[1]) war der erste, welcher aus alkoholischem Schwefelammonium und Benzaldehyd einen amorphen, schwefelhaltigen Körper erhielt, welchen später Baumann und Fromm[2]) als polymeren Thiobenzaldehyd erkannten.

Engler[3]) untersuchte die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzophenon und Acetophenon. Für das Thioderivat aus Benzophenon bevorzugte er die Formel eines Disulfids:



wies aber auch zugleich auf die Möglichkeit der Entstehung eines Thiopinakons



hin. Andererseits kam er bei dem Schwefelkörper aus Acetophenon zu dem Schlusse, dass das von ihm erhaltene Produkt in diesem Falle ein Thioketon

(oder ein Polymeres) sei.

---

[1]) Ann. d. Ch. 37, 348.
[2]) Ber. XXIV, 1431; (1891).
[3]) Ber. XI, 922 (1878).

Durch Baumann und Fromm[1]) wurden diese Untersuchungen wieder aufgenommen und sie fanden, dass die Einwirkungsprodukte von alkoholischem Schwefelammonium auf Anisaldehyd, Methylsalicylaldehyd, Isobutylsalicylaldehyd, Zimmtaldehyd und Furfurol in der Hauptmenge die entsprechenden polymeren Thioaldehyde seien. Beim Anisaldehyd erhielten sie ausserdem noch in geringer Menge einen krystallisierten Körper, den sie als Anisyldisulfid erkannten. Diese beiden Forscher studierten nun auch noch die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Acetophenon[2]) und stellten dabei fest, dass die Wirkungsweise des Schwefelammoniums sehr von der Bereitung desselben abhänge. Neben dem Acetophenondisulfid, das sie in geringer Ausbeute erhielten, isolierten sie auch das nach den Angaben Englers bereitete Thioderivat, welches sie aber für identisch hielten mit einem von ihnen auf anderem Wege dargestellten Thioderivat, nämlich dem $\alpha\beta$' Diphenylthiophen.

Beim Studium der Thioderivate des Benzophenons, Acetophenons, Fluorenons und Dibenzylketons, welche Manchot und Krische[3]) ebenfalls durch Schwefelammoniumeinwirkung darstellten, gelangten sie zu der Ansicht, dass denselben die Konstitution von Thiopinakonen zukomme.

Neuerdings machten Manchot und Zahn[4]) die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Piperonal, Vanillin, Salicylaldehyd und Anisaldehyd zum Gegenstand einer Untersuchung und fanden, dass intermediär Zwischenprodukte entstehen, welche sich nach längerer Zeit in gut krystallisierende Thioderivate umwandeln. Aus dem Anisaldehyd erhielten sie dabei in der Hauptmenge das schon von Baumann und Fromm be-

[1]) Ber. XXIV; 1441, 3591 (1891).
[2]) Ber. XXVIII; 907 (1892).
[3]) Ann. d. Ch. 337; 171 (1904).
[4]) Ann. d. Ch. 345; 315 (1905).

schriebene Anisyldisulfid Ebenso konnten sie das Derivat aus Piperonal als Piperonaldisulfid charakterisieren, dadurch, dass sie bei der Reduktion desselben ein Merkaptan erhielten. Dieser Nachweis gelang ihnen jedoch bei den Thioderivaten aus Vanillin und Salicylaldehyd nicht.

Es war also ein weiteres Studium der Verhältnisse, welche bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf aromatische Aldehyde und Ketone eine Rolle spielen, wünschenswert und deshalb habe ich auf Anregung von Herrn Professor Dr. Manchot die Aufgabe übernommen, weitere Versuche auf diesem Gebiete anzustellen.

Zunächst sollte am p-Dimethylamidobenzaldehyd neues Tatsachenmaterial gesammelt werden.

Als erstes Einwirkungsprodukt von alkoholischem Schwefelammonium auf den p-Dimethylamidobenzaldehyd konnte ich einen amorphen Körper isolieren, der sich als polymerer p-Dimethylamidothiobenzaldehyd erwies. (Exp. T. S. 45.) Derselbe konnte durch Jod in das β-Trithioderivat des p-Dimethylamidobenzaldehyds übergeführt werden. (Exp. T. S. 46.)

Bei längerer Einwirkung des Schwefelammoniums auf den p-Dimethylamidobenzaldehyd wandelte sich derselbe in einen krystallisierten Körper um, den ich als p-Dimethylamidobenzaldehyddisulfid erkannte. (Exp. T. S. 50.)

Andererseits konnte ich auch noch ein Zwischenprodukt isolieren, dem nach Analyse und Merkaptanreaktion folgende Konstitution

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2NC_6H_4 \\ \qquad H \end{array} > C - SH$$

$$H > S$$

$$\begin{array}{l} H \\ (CH_3)_2NC_6H_4 \end{array} > C - SH$$

zukommt. (Exp. T. S. 47.)

Im Anschluss hieran dehnte ich meine Untersuchungen noch auf einige schon bekannte Thioderivate aus.

---

[1]) Ber. XXIV; 1446.

Bisher wurden Disulfide nach den Angaben von Baumann und Fromm[1]) dadurch erkannt, dass man sie durch Reduktion mit Zink und Eisessig in Merkaptane verwandelte, welche an den charakteristischen Reaktionen, die sie mit Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalzen liefern, leicht zu erkennen sind. Auf diese Weise wurden bis jetzt nur die Thioderivate als Disulfide identifiziert, welche bei längerer Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Anisaldehyd[1]) Acetophenon[2]) und Piperonal[3]) erhalten wurden.

Beim Übertragen dieser Reduktionsmethode auf das Thioderivat, welches ich als Endprodukt der Einwirkung des Schwefelammoniums auf den p-Dimethylamidobenzaldehyd erhielt (Exp. T. S. 52), machte ich die Beobachtung, dass hierbei reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat und ich konnte besonders nach längerem Erhitzen keine deutliche Merkaptanreaktion mehr erhalten. Es zeigte sich also hierbei, dass dieses Verfahren, Disulfide durch Reduktion mit Zink und Eisessig zu Merkaptanen zu erkennen, kein sicheres Resultat liefert.

Eine ähnliche Beobachtung machte ich, als ich die Thioderivate des Benzophenons und Fluorenons, welche ich mir nach den Angaben obiger Literaturstellen bereitete, in gleicher Weise reduzierte. Dabei konnte ich am Fluorenonderivat das Auftreten eines Körpers beobachten, der nach Analyse und Schmelzpunkt mit dem Fluoren identisch war. (Exp. T. S. 43.) Als ich nun den nach der Versuchsanordnung von Manchot und Krische[4]) aus dem Dibenzylketon erhaltenen Schwefelkörper mit Zink und Eisessig reduzierte, erhielt ich wiederum deutliche Merkaptanreaktionen, so dass dieses Thioderivat als Disulfid aufzufassen ist. (Exp. T. S. 42.)

---

[1]) Ber. XXIV, 1446.
[2]) Ber. XXVIII, 910.
[3]) Inaugural-Dissertation von Zahn, Würzburg 1906.
[4]) Ann. d. Ch. 337; 181.

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei der Reduktion der genannten Thioderivate, sowie das Auftreten von Fluoren bei der Behandlung des Fluorenonthioderivats mit Zink und Eisessig liess die Frage berechtigt erscheinen, ob diese Substanzen nicht doch als Disulfide aufzufassen seien, deren bei energischer Reduktion intermediär gebildete Merkaptane sofort unter Schwefelwasserstoffabspaltung weiter zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Deshalb kam ich darauf, für die Charakterisierung von Disulfiden durch Reduktion zu Merkaptanen nach einer geeigneteren Reduktionsmethode zu suchen und es zeigte sich, dass die Reduktion von Disulfiden am besten mit Natriumamalgam in Gegenwart von Alkohol durchgeführt wird.

Nach dieser Behandlungsweise konnte ich bei den Thioderivaten aus Benzophenon, Fluorenon, Vanillin und Salicylaldehyd, über deren Konstitution man bisher noch im Zweifel war, auf Grund der erhaltenen Merkaptanreaktionen nachweisen, dass sie als Disulfide aufzufassen sind. In gleicher Weise charakterisierte ich das aus dem p-Dimethylamidobenzaldehyd gewonnene Schwefelprodukt, welches bei längerer Einwirkung des Schwefelammoniums entsteht. (Exp. T. S. 51.)

So ist also nachgewiesen, dass allen Thioderivaten, welche seither aus Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluss von Schwefelammonium als Endprodukte dargestellt worden sind, die Konstitution der Disulfide beigelegt werden muss.

Abweichend von der Darstellung dieser Disulfide aus Aldehyden und Ketonen isolierte Engler[1]) bei der Destillation eines öligen Zwischenprodukts, welches er aus Acetophenon und Schwefelammonium erhielt, einen hübsch krystallisierten Körper. Da nun gerade über

[1]) Ber. XI, 930.

die Konstitution desselben die Ansichten sehr auseinander gingen, so war eine genauere Untersuchung desselben angebracht.

Bei meinen Versuchen konstatierte ich vor allem, dass die von Baumann und Fromm geäusserte Anschauung über die Konstitution dieses Körpers auszuschalten ist, da sie ihre Untersuchungen nicht mit dem primären Destillationsprodukt, sondern mit einem Umwandlungsprodukt desselben ausgeführt haben. Diese Forscher erwärmten nämlich zur Reinigung die genannte Substanz mit Natronlauge und führten dadurch, wie ich (Exp. T. S. 61) nachweisen konnte, unbewusst eine Zersetzung herbei.

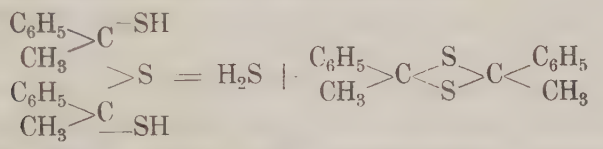
Die Vermutung Englers, das Destillationsprodukt sei Thioacetophenon, wurde von Baumann und Fromm widerlegt, welche das Thioacetophenon als ein blaues Öl erhielten. Andererseits stellten Manchot und Krische fest, dass das Englersche Produkt die doppelte Molekulargrösse des Thioacetophenons besitzt.

Da ich nun gefunden habe, dass diese Substanz mit Blei-, Kupfer- und Quecksilber-Salzen keine Merkaptanreaktion ergab, so ist auch die Annahme eines Thiopinakons [1]) auszuschalten. Dagegen halte ich die folgende Konstitutionserklärung für vollkommen einwandfrei. Im theoretischen Teil (Seite 28) habe ich ausgeführt, dass durch die Wirkung von Schwefelammonium die Aldehyde über „bimolekulare Sulfhydrate“ hinweg in Disulfide verwandelt werden. Es lässt sich nun annehmen, dass die starken Merkaptanreaktionen der öligen Zwischenprodukte, welche aus Acetophenon durch Schwefelammonium entstehen, der Anwesenheit des bimolekularen Sulfhydrats des Thioacetophenons zuzuschreiben sind.

Dadurch ergibt sich ohne weiteres die Konstitution des Engler'schen Körpers, der bei der Destillation aus

[1]) Ann. d. Ch. 337, 185.

dem bimolekularen Sulfhydrat des Thioacetophenons durch Schwefelwasserstoffabspaltung entsteht:



Man hat es also mit einem, dem Duplothioaceton[1]) analogen Duplothioacetophenon zu tun. Diese Annahme eines Viererrings erklärt auch die ausserordentlich stabilen Eigenschaften dieses Thioderivats. (Exp. T. S. 62.)

Beim Studium der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Tetramethyldiamidobenzophenon ergab sich, dass dasselbe in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme dagegen fast ausschliesslich zum Tetramethyldiamidodiphenylmethan reduziert wurde. Nur ein kleiner Teil — ca. 15% — des Michler'schen Ketons wurde hierbei in das entsprechende Disulfid übergeführt. (Exp. T. S. 71.)

Weiter habe ich noch experimentelle Beobachtungen über die Bildung von Trithioderivaten gesammelt.

Nach den Untersuchungen von Baumann und Fromm[2]) entstehen Trithioderivate, wenn man Schwefelwasserstoff im Beisein von Salzsäure auf alkoholische Lösungen der Aldehyde und Ketone einwirken lässt. Seit dieser Beobachtung wurden von jenen Forschern, sowie von Wörner[3]) und Kopp[4]) zahlreiche Trithioderivate hergestellt.

In gleicher Weise erhielt ich aus dem p-Dimethylamidobenzaldehyd einen α- und einen β-Trithioaldehyd (Exp. T. S. 52—56) und fand, dass dabei als Zwischenprodukt ein polymerer p-Dimethylamidothiobenzaldehyd entsteht, den ich isolieren konnte und welcher andere Eigenschaften zeigte, als das unter der Einwirkung von

[1]) W. Wislicenus Ber. XII, 2593.
[2]) Ber. XXII, 2592; XXIV, 1419, 1431, 1457; XXVIII, 898.
[3]) Ber. XXIX, 159.
[4]) Ann. d. Chem. 277, 342.

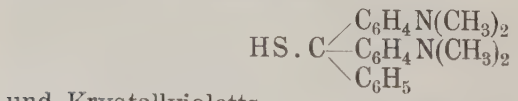
alkoholischem Schwefelammonium erhaltene Polymerisationsprodukt. (Exp. T. S. 45 u. 53.) Doch liess er sich durch Jod, wie dieses in das β-Trithioderivat des p-Dimethylamidobenzaldehyds direkt überführen. (Exp. T. S. 53.)

Die mannigfaltigen Versuche, Benzophenon, Fluorenon, Dibenzylketon und Tetramethyldiamidobenzophenon in Trithioderivate zu verwandeln, führten zu keinem Resultat. (Exp. T. S. 57—60.)

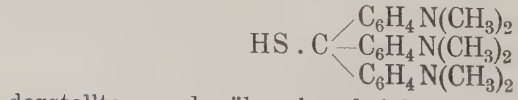
Bisher sind meines Wissens noch keine Versuche darüber angestellt worden, aromatische Alkohole durch alkoholisches Schwefelammonium in Trithioderivate überzuführen. Ich habe auch solche unternommen. (Exp. T. S. 64–70.)

Dabei ergab sich das auffällige Resultat, dass Benzhydrol von Schwefelammonium nicht verändert wird, während sich die amidoalkylierten Benzhydrole sehr leicht in Thioderivate umwandeln. Das Tetramethyldiamidobenzhydrol geht in das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol über, welches durch Schwefelwasserstoffabspaltung das Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid und durch Oxydation das Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid lieferte. Dieses Disulfid bildet sich nicht durch Addition von Schwefel an das Tetramethyldiamidodiphenylsulfid und es herrscht keine Analogie mit der Bildung von Mehrfachschwefelammonium durch Addition von Schwefel. an Einfachschwefelammonium. (Exp. T. S. 67.)

Als diese Versuche im Gange waren, erschien eine Abhandlung von Lamprecht und Weil,[1]) welche die Carbthiole des Malachitgrüns



und Krystallvioletts

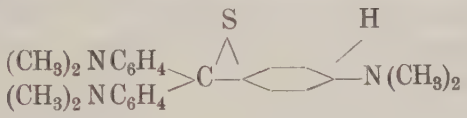


darstellten und näher beschrieben.

[1]) Ber. XXXVIII. 270. (1905).

Bei der Charakterisierung dieser Körper schrieben sie unter anderem: „Mit der Formulierung der Carbthiole als Merkaptone steht ihre Beständigkeit gegen den oxydierenden Einfluss der Luft nicht im Einklang. Während sonst die Merkaptane zur Bildung von Disuifiden geneigt sind, verändern sich die Carbthiole selbst bei monatelangem Liegen auf dem Uhrglas nicht. Auffallend ist ferner, dass sie von Ätzalkalien auch nicht spurenweise aufgenommen werden."

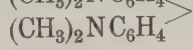
Durch diese Tatsachen glaubten sich nun genannte Verfasser berechtigt, den Carbthiolen folgende Formel:



beizulegen.

Ich halte jedoch dieselbe nicht für berechtigt, denn der Umstand, dass sich diese Verbindungen nicht in Alkali lösen, kann nicht als beweisend dafür angesehen werden, dass sie keine Merkaptane sind, weil sich auch das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol, wie schon bekannt ist, nicht mehr in Alkali löst, trotzdem es noch ein Disulfid bildet. Es scheint mir daher wahrscheinlich die Annahme, dass es die Häufung von basischen Gruppen im Molekül ist, welche den sauren Charakter der Sulfhydratgruppe bis zur Alkaliunlöslichkeit herabmindern.

Andererseits ist auch der Umstand, dass die Carbthiole des Malachitgrüns und Kristallvioletts bei der Oxydation keine Disulfide mehr liefern, erklärlich. Denn durch die Belastung des Merkaptankohlenstoff-Atoms mit grossen Gruppen scheint die Sulfhydrat-Gruppe überhaupt weniger leicht oxydierbar zu werden. So oxydiert sich z. B. das Dimethylamidophenylmethylmerkaptan $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2SH$ noch äusserst leicht und rasch an der Luft, während diese Oxydation beim Tetramethyldiamidothiobenzhydrol



schon ausserordentlich viel langsamer und erst nach Wochen verläuft.

Ich habe für meine eben erwähnte Auffassung eine weitere Stütze gesucht und gefunden in dem Verhalten des Tetraäthyldiamidothiobenzhydrols, welches entsprechend der Vermehrung des Gewichts der mit dem Merkaptankohlenstoff verbundenen Gruppen gegen Oxydationsmittel noch beständiger ist, als das Methylderivat, sodass ich es überhaupt nicht mehr in ein Disulfid verwandeln konnte.

Nebenbei habe ich konstatiert, dass das Tetraäthyldiamidothiobenzhydrol noch sehr leicht unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das Tetraäthyldiamidodiphenylmethylsulfid:

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,S\,.\,CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

übergeht. (Exp. T. S. 68.)

Da nun kein genügender Grund vorliegt, dem Tetraäthyldiamidothiobenzhydrol eine andere Konstitution zuzuschreiben als dem Tetramethylderivat, so dürfte den Gründen von Lamprecht und Weil jede Beweiskraft entzogen und die Auffassung der Carbthiole des Malachitgrüns und Krystallvioletts als Merkaptane als die nächstliegende zu bevorzugen sein.

Nach dem Vorhergehenden zeigen sich bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzophenon, Tetramethyldiamidobenzophenon und den diesen Ketonen entsprechenden Hydrolen interessante Abweichungen, die ich im Folgenden nochmals zusammenstelle:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CO$$

Benzophenon geht in Disulfid über.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO$$

Tetramethyldiamidobenzophenon wird in der Kälte nicht angegriffen. In der Wärme wird es zum Tetramethyldiamidodiphenylmethan reduziert und liefert nur wenig Disulfid.

$C_6H_5 > CHOH$ C_6H_5 — wird nicht angegriffen.

$R_2 : N . C_6H_4 > CHOH$ $R_2 : N . C_6H_4$ — liefert sehr leicht Thioderivate.

wobei $R = CH_3$ u. C_2H_5 sein kann.

Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob die Pinakone dieser Ketone eine ähnliche Abweichung dem Schwefelammonium gegenüber zeigten. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass weder das Benzpinakon noch das Tetramethyldiamidobenzpinakon in Thioderivade übergeführt werden.

Selbst beim Schmelzen mit Phosphorpentasulfid konnten diese beiden Pinakone nicht mehr geschwefelt werden. (Exp. T. S. 74, 75.)

Anschliessend an obige Untersuchungen schien mir die Entschweflung einiger von mir dargestellten Thioderivate durch Metalle noch Interesse zu bieten. So gedachte ich vom Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid:

$$(CH_3)_2NC_6H_4 > CH . S . CH < C_6H_4N(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2NC_6H_4 \qquad\qquad C_6H_4N(CH_3)_2$$

resp. Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid:

$$(CH_3)_2NC_6H_4 > CH . S . S . CH < C_6H_4N(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2NC_6H_4 \qquad\qquad C_6H_4N(CH_3)_2$$

zum Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan:

$$(CH_3)_2NC_6H_4 > CH . CH < C_6H_4N(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2NC_6H_4 \qquad\qquad C_6H_4N(CH_3)_2$$

und vom Dimethylamidophenylmethyldisulfid:

$$(CH_3)_2NC_6H_4 . CH_2 . S . S . CH_2 . C_6H_4N(CH_3)_2$$

zum Tetramethyldiamidodiphenyläthan:

$$(CH_3)_2NC_6H_4 . CH_2 — CH_2 . C_6H_4N(CH_3)_2$$

zu gelangen.

Nun war das Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan bereits schon von Schoop beschrieben, der diesen Körper durch 8tägiges Erhitzen von Dimethylanilin mit Acetylentetrabromid erhalten haben will. Beim Studium dieser Literaturangabe fiel mir aber auf, dass die Eigenschaften der Schoop'schen Base identisch waren mit denen des Tetramethyldiamidodiphenylmethans:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2$$

welches ich aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO$$

durch Reduktion mit Schwefelammonium erhalten hatte.

Durch Entschweflung des Tetramethyldiamidodiphenylsulfids — resp. Disulfids ist es mir gelungen, das gesuchte Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan [1]) tatsächlich darzustellen. (Exp. T. S. 75—77.)

Schoop [2]) stellte ferner durch 8tägiges Erhitzen von Dimethylanilin mit Acethylenbromid einen basischen Körper dar, den er für das Tetramethyldiamidodiphenyläthan hielt. Da er von dieser Base eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführte, so wäre möglich, dass er eine Base niedrigeren Molekulargewichts in Händen hatte, ähnlich, wie er aus Dimethylanilin und Acetylentetrabromid nicht das erwartete Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan erhielt, sondern das Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Bei der

[1]) Die Tatsache, dass das Dimethylanilin beim Erhitzen mit Acethylentetrabromid nicht das Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan, sondern das Tetramethyldiamidodiphenylmethan liefert, hat eine Analogie in dem Befund von Heumann und Wiernik, *) welche durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Hexachlorkohlenstoff ebenfalls keine hochmolekulare Base, sondern das Tetramethyldiamidodiphenylmethan erhielten.

[2]) Ber. XIII. 2199 (1880).

*) Ber. XX. 2426 (1887).

Nachprüfung dieses Versuchs konstatierte ich jedoch, dass diese Base in der Tat als Tetramethyldiamidodiphenyläthan anzusehen ist. (Exp. T. S. 82, 83.)

Durch Entschweflung des Dimethylamidophenylmethyldisulfids wollte ich zu derselben Base gelangen, erhielt dabei aber ein dickflüssiges Öl, welches zwar die empirische Zusammensetzung des Tetramethyldiamidodiphenyläthans zeigte, aber nicht fest wurde. (Exp. T. S. 79—81.) Bei der fraktionierten Vakuumdestillation des Entschweflungsproduktes erhielt ich verschiedene ölige Fraktionen und schmierige Kolbenrückstände. Eine Fraktion wurde als Dimethyl-p-Toluidin erkannt. (Exp. T. S. 85, 86.) Aus einer anderen Fraktion isolierte ich in geringer Ausbeute einen festen Körper, der zwar die Zusammensetzung des Tetramethyldiamidodiphenyläthans zeigte, aber ganz andere Eigenschaften hatte. (Exp. T. S. 86—88.)

Da die Entschweflung des Dimethylamidophenylmethyldisulfids eine so unerwartete Schwierigkeit zeigte, wurde zum Vergleiche das analoge Benzyldisulfid herangezogen. Dabei zeigte es sich, dass die Entschweflung des letzteren ebenfalls nicht in glatter Reaktion das Dibenzyl lieferte, sondern ich erhielt nur ca. $^1/_3$ der theoretisch berechneten Menge an Dibenzyl, während der andere Anteil ein öliges Produkt war, das nicht untersucht wurde. (Exp. T. S. 89, 90.)

Die Belege für das eben Erörterte sind in dem experimentellen Teil in folgender Anordnung dargestellt:

Seite 39—42. I. Über die Disulfidbildung aus Ketonen.

„ 42—44. II. Über die Reduktion der Disulfide.

„ 44—52. III. Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf p-Dimetylamidobenzaldehyd.

„ 52—57. IV. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die salzsaure Lösung des p-Dimethylamidobenzaldehyds.

Seite 57—60. V. Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf alkoholische Lösungen aromatischer Ketone.

„ 60—64. VI. Konstitutionsbeweis für den Engler'schen Körper aus Acetophenon.

„ 64—70. VII. Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzhydrol.

„ 70—73. VIII. Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Tetramethyldiamidobenzophenon.

„ 73—75. IX. Versuche, einige Pinakone in Thioderivate überzuführen.

„ 75—78. X. Entschweflung des Tetramethyldiamidodiphenylmethyl-Sulfids und -Disulfids.

„ 78—89. XI. Entschweflung des Dimethylamidophenylmethylsulfids.

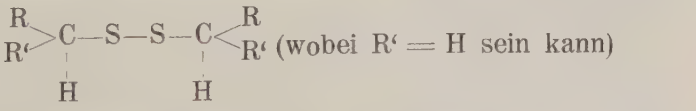
„ 89—90. XII. Entschweflung des Benzyldisulfids.

In einem theoretischen Teil habe ich einige Ideen niedergelegt, auf die ich im Laufe der Untersuchungen gekommen bin und die mir für das Verständnis der Arbeit notwendig erscheinen.

In diesem theoretischen Teil wird eine neue Erklärung der Disulfidbildung aus aromatischen Aldehyden und Ketonen durch die Wirkung von alkoholischem Schwefelammonium gegeben und zugleich erwiesen, weshalb Schwefelwasserstoff im Beisein von Salzsäure die aromatischen Aldehyde und das Acetophenon in α- und β-Trithioderivate überführt.

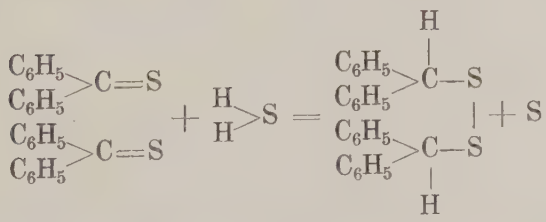
Theoretischer Teil.

Die eigentümliche Tatsache, dass man bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Aldehyde, bezw. Ketone die Disulfide vom Typus:



erhält, wurde von verschiedenen Forschern verschieden zu erklären versucht. Engler[1]) veranschaulichte die Disulfidbildung durch folgende Formelbilder:

I.

II. 

Wenn nun wirklich nach Gleichung II durch Schwefelwasserstoff eine Reduktion und eine Kondensation stattfinden sollte, so müsste von vornherein der Umstand befremden. dass hierbei keine pinakonartigen Körper, sondern Disulfide gebildet werden.

[1]) Ber. XI. 923.

Mit Sicherheit ist aber Gleichung II auszuschliessen nach den auf Seite 39 u. 40 des experimentellen Teil dieser Arbeit mitgeteilten Beobachtungen, denn weder das Thiobenzophenon, noch das Tetramethyldiamidothiobenzophenon konnten, beim Versuche sie zu reduzieren, in die entsprechenden Disulfide oder in die bei weiterer Reduktion der letzteren zu erwartenden Merkaptane umgewandelt werden.

Baumann und Fromm[1]) erklären die Bildung von Disulfiden auf andere Weise. Sie schreiben: „Die Bildung dieses Anisyldisulfids zeigt, dass durch Schwefelammonium sehr leicht eine Reduktion der aromatischen Aldehyde zu Thioalkoholen erfolgen kann, welche bei Luftzutritt bald in Disulfide übergehen."

Diese letztere Annahme einer Oxydation primär gebildeter Thioalkohole ist gleichfalls unzutreffend, da sich die Disulfide, wie meine Versuche am Benzophenon ergaben, selbst bei peinlichstem Luftabschluss und bei Anwendung von unter Luftabschluss frisch bereitetem alkoholischem Schwefelammonium, wenn auch langsam, so doch quantitativ, bilden. (Vgl. Exp. T. S. 41.)

Zu einer anderen, meiner Ansicht nach mit allen Tatsachen im Einklang stehenden Erklärung des Vorgangs bei der Disulfidbildung bin ich durch folgende Überlegungen und Beobachtungen gekommen:

Schon Baumann und Fromm[2]) machten die Beobachtung, dass die Disulfide aus Aldehyden und Ketonen niemals in glatter Reaktion entstehen. Sie haben beim Anisaldehyd, Methylsalicylaldehyd, Isobutylsalicylaldehyd und Furfurol erkannt, dass die ersten Einwirkungsprodukte des Schwefelammoniums auf diese Aldehyde polymere Tioaldehyde sind. Ebenso ist schon seit längerem bekannt, dass beim Zusammenbringen von Benzaldehyd mit alko-

[1]) Ber. XXIV. 1445.
[2]) Ber. XXIV. 1444.

holischem Schwefelammonium ein polymerer Thiobenzaldehyd entsteht. In analoger Weise erhielt ich aus p-Dimethylamidobenzaldehyd als intermediäres Zwischenprodukt den polymeren p-Thio-Dimethylamidobenzaldehyd. (Exp. T. S. 45.) Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Piperonal, Vanillin und Salicylaldehyd treten nach den Versuchen von Zahn[1]) offenbar auch Polymerisationsprodukte der Thioaldehyde auf, welche er jedoch nicht näher untersucht hat.

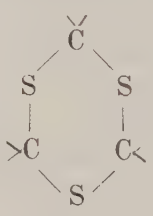
Die Entstehung von Polymerisationsprodukten ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass zunächst der Thioaldehyd entsteht, welcher durch das Ammoniak des Schwefelammoniums polymerisiert wird. Dieser Annahme entsprechend blieb tatsächlich (Exp. T. S. 49) die Entstehung eines Polymerisationsproduktes fast ganz aus, als ich ein Schwefelammonium anwandte, bei dem der Gehalt an Ammoniak sehr gering war. In diesem Falle trat auch kaum eine Disulfidbildung ein.

Für die amorphen, benzollöslichen Polymerisationsprodukte der Thioaldehyde, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, wurden auf experimentellem Wege verschiedene Molekulargrössen ermittelt. So fanden Baumann und Fromm[2]) für den polymeren Thiobenzaldehyd das 9 bezw. 10fache, für den polymeren Thioanisaldehyd das fünffache, für den Thiomethylsalycilaldehyd das sechsfache und für den Thioisobutylsalicylaldehyd das 4—5fache Molekül. Jedoch wiesen diese Forscher schon darauf hin, dass die ermittelten Werte wahrscheinlich viel zu klein seien, da sich die polymeren Thioaldehyde beim Behandeln mit Lösungsmitteln sehr leicht in Produkte von niedrigerer Molekulargrösse verwandeln. Auch ich konnte beobachten, dass das bei ca. 96° schmelzende Polymerisationsprodukt des p-Thiodimethylamidobenzaldehyd, für welches ich das

[1]) Inaug.-Diss. von Dr. Zahn, Würzburg.
[2]) Ber. XXIV, 1438—1451.

Molekül etwas über dreimal so gross als das des einfachen Thioaldehyds fand, aus dem Lösungsmittel nicht mehr unverändert erhalten werden konnte. (Exp. T. S. 46.)

Von einigen dieser ziemlich labilen Polymerisationsprodukte ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass sie in einer kalten Benzollösung unter dem Einfluss einer Spur Jod in die entsprechenden sehr stabilen β-Trithioderivate zerfallen, wie Klinger[1]) am polymeren Thiobenzaldehyd und Baumann und Fromm[2]) am polymeren Thioanisaldehyd konstatieren konnten. Analog konnte ich den amorphen, polymeren p-Thiodimethylamidobenzaldehyd in das später zu beschreibende, gut krystallisierende β-Trithioderivat des p-Thio-Dimethylamidobenzaldehyd, und zwar quantitativ umwandeln. (Exp. T. S. 46.) Es fand also ein glatter Zerfall der hochmolekularen zersetzlichen Polymerisationsprodukte zu dem einfacheren stabileren Gebilde der β-Trithioaldehyde statt, für welche Baumann und Fromm folgende Konstitution:



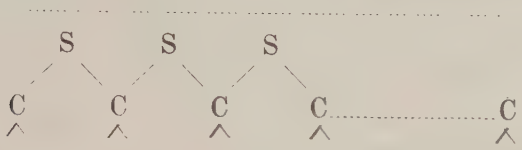
sicher erwiesen haben.

Die Polymerisationsprodukte selbst könnte man sich vielleicht durch Aneinanderlagerung vieler solcher Sechserringe durch vierwertigen Schwefel erklären. Aus Gründen, die unten noch weiter auseinanderzusetzen sind, erscheint mir aber diese Erklärung nicht stichhaltig und ich ziehe vor, in diesen Körpern ebenfalls einen Ring anzunehmen, in welchem Schwefel- und Kohlenstoffatome als Glieder abwechseln, dessen Gliederzahl aber eine höhere ist als

[1]) Ber. X. 1887.
[2]) Ber. XXIV. 1447.

sechs, worauf dann auch der labile Zustand dieser Produkte zurückzuführen ist.

Folgendes Formelskelett würde also die Zusammensetzung der Polmerisationsprodukte veranschaulichen:



Die Tendenz der Polymerisationsprodukte, sich zu zersetzen, welche in ihrem Verhalten gegen Jod zum Ausdruck kommt, äussert sich wie ich gefunden habe, auch noch in anderer Weise. Auch Schwefelammonium bewirkt nämlich eine Aufspaltung derselben und ermöglicht, dass diese polymeren Thioaldehyde langsam in Disulfide — die Endprodukte der Schwefelammonium-Einwirkung auf Aldehyde — übergeführt werden. (Exp. T. 46—51.)

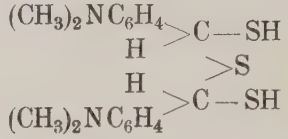
Dabei treten jedoch noch Zwischenprodukte auf.

Schon früher fanden Baumann und Fromm den Schwefelgehalt ihrer polymeren Thioaldehyde stets etwas zu hoch, was sie auf eine Verunreinigung mit Schwefel schoben.

Es gelang mir nun, nachzuweisen, dass dieser zu hohe Schwefelgehalt nicht auf eine Beimengung von Schwefel zurückzuführen ist, sondern dadurch bedingt wird, dass sich bei der Behandlung mit Schwefelammonium langsam Schwefelwasserstoff an die Polymerisationsprodukte anlagert und aus ihnen merkaptanartige Körper bildet, welche in kleiner Menge dem unverändert abgeschiedenen Polymerisationsprodukten sich beimengen. (Exp. T. S. 45.)

Beim p-Dimethylamidobenzaldehyd konnte ich nach mehrtägiger Einwirkung des alkoholischen Schwefelammoniums das merkaptanartige Zwischenprodukt in krystallisierter Form isolieren und zwar in einer Menge, die über

die Hälfte der angewandten Substanz betrug. Demselben schreibe ich nach seinem ganzen Verhalten folgende Konstitution zu:



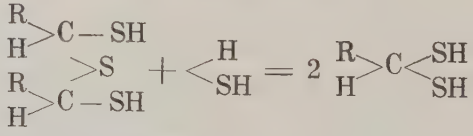
(Exp. T. S. 47.)

Es sei der Einfachheit halber als bimolekulares Sulfhydrat bezeichnet.[1])

Während also bei mässiger Einwirkung von Schwefelammonium auf die Aldehyde unter Umständen bimolekulare Sulfhydrate isoliert werden können, ist dies bei sehr langer Einwirkung nicht mehr der Fall, sondern es werden ausschliesslich und quanitativ Disulfide gebildet. (Exp. T. S. 49.)

Damit scheint mir erwiesen, dass die Disulfidbildung tatsächlich über die Polymerisationsprodukte und die bimolekularen Sulfhydrate hinweg stattfindet, wodurch also die obenerwähnte neue Erklärung des Vorgangs gegeben wird.

Aber beim Übergang dieser bimolekularen Zwischenprodukte in Disulfide nehme ich nochmals eine Zwischenstufe an, indem zunächst durch Schwefelwasserstoffanlagerung eine Spaltung hervorgerufen wird.



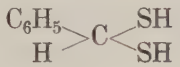
Dieses letzte Disulfhydrat, welches als monomolekulares Sulfhydrat bezeichnet werden soll, konnte allerdings in keinem Falle isoliert werden. Aber seine

[1]) Ein bimolekulares Sulfhydrat analoger Zusammensetzung hatte schon Klinger*) in Händen bei Versuchen mit Benzaldehyd. Auch bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon ergaben sich ähnliche Verhältnisse.

*) Ber. XV. 862.

intermediäre Bildung ist trotzdem sehr wahrscheinlich, weil sich beim Erhitzen von Benzalchlorid:[1])

mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat innerhalb weniger Minuten das Benzyldisulfid bildet und dabei die Annahme der intermediären Entstehung monomolekularen Sulfhydrats:

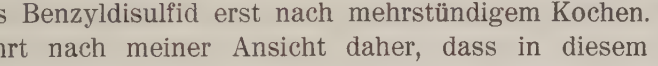


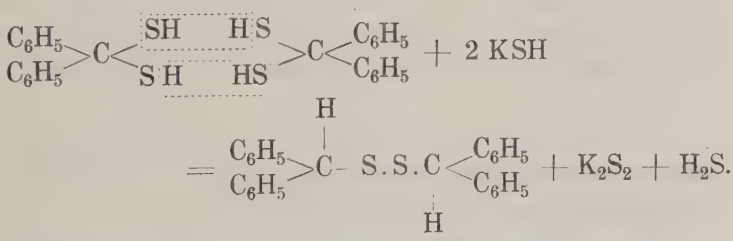
nicht zu umgehen sein dürfte.

Erhitzt man Benzaldehyd[2]) mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat unter analogen Bedingungen, so entsteht das Benzyldisulfid erst nach mehrstündigem Kochen. Dies rührt nach meiner Ansicht daher, dass in diesem Falle nicht direkt jenes molekulare Sulfhydrat entsteht, sondern erst die schon angegebenen Zwischenstufen durchlaufen werden müssen.

In gleicher einfacher Weise lässt sich, wie schon Arno Behr[3]) zeigte, das Benzophenonchlorid durch Kaliumsulfhydrat in das Benzophenondisulfid umwandeln.

Die Formulierung wäre folgende:

I. 

II. 

Aus den monomolekularen Sulfhydraten bilden sich die Disulfide dadurch, dass zwei Moleküle derselben Schwefel-

[1]) Klinger, Ber. XV. 862.
[2]) Klinger, Ber. XV. 863,
[3]) Ber. V, 970.

wasserstoff abspalten, der zugleich reduzierend wirkt. Der freigewordene Schwefel wird vom Schwefelammonium aufgenommen, was sich an der Bildung von gelbbraunen Ammoniumpolysulfid bei fortschreitender Wirkung des Schwefelammoniums auf Ketone und Aldehyde bemerkbar macht. (Exp. T. S. 41 u. 49.)

Am Schlusse dieser Betrachtungen möchte ich hervorheben, dass bei einigen Ketonen: Benzophenonen, Fluorenon und Dibenzylketon bei der Einwirkung des alkoholischen Schwefelammoniums die Bildung von hochmolekularen Zwischenprodukten nicht beobachtet wurde, sondern sich direkt die Disulfide ausscheiden (Exp. T. S. 41). Näheres darüber s. am Schluss dieses Abschnitts.

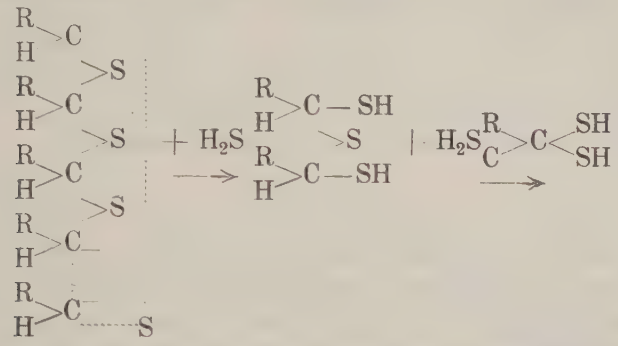
Ganz analog, wie der Verlauf der Wirkung von Schwefelammonium auf Aldehyde, scheint auch die Bildung der schon seit längerem bekannten α- und β-Trithioderivate durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf Aldehyde vor sich zu gehen. (Exp. T. S. 52—56.)

Ich konnte nämlich feststellen, dass auch hier zunächst ein amorphes Zwischenprodukt entsteht, welches zwar nach Schmelzpunkt und Analyse übereinstimmt mit dem Polymeren, das sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf p-Dimethylamidobenzaldehyd bildet, aber sich im Gegensatz zu dem letzteren in Benzol nicht löst. (Exp. T. S. 53.)

Durch Jod werden aber beide Körper in den stabilen hochschmelzenden β-Trithio-p-Dimethylamidobenzaldehyd verwandelt. (Exp. T. S. 46 u. 53.)

Da nun das durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff erzeugte Zwischenprodukt bei längerer Einwirkung Merkaptanreaktionen zeigte (Exp. T. S. 54), so ist auch anzunehmen, dass dasselbe gleichfalls ein polymerer Thioaldehyd ist, der sich von den Trithioaldehyden nur durch die

grössere Zahl der Ringglieder unterscheidet und durch Schwefelwasserstoff-Anlagerung nach folgender Gleichung zersetzt wird:



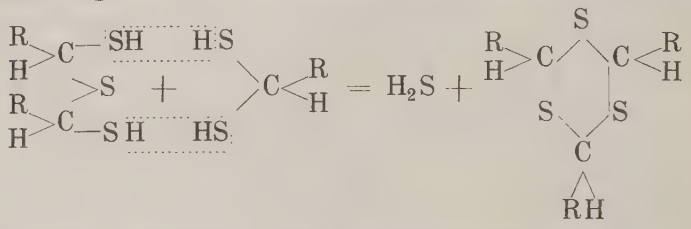
Eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Polymeren konnte nicht ausgeführt werden, (Exp. T. S. 53), doch soll weiter unten näheres über die Grösse des Moleküls, sowie über den Grund der verschiedenen Löslichkeit beider Polymerisationsprodukte angegeben werden.

Der Befund, dass durch die Einwirkung der Salzsäure und des Ammoniaks verschiedene polymere Produkte gebildet werden, stimmt mit der Erfahrung überein, dass die Polymerisationsprodukte, die sich aus den Sauerstoffaldehyden unter dem Einfluss einer Säure bilden, andere Eigenschaften haben als diejenigen, welche im Beisein eines Alkalis entstehen.

Für die Bildung der Trithioaldehyde aus den in der obigen Gleichung angenommenen Zwischenprodukten ist zunächst Folgendes zu bemerken:

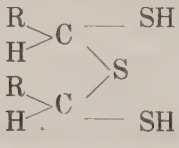
Es ist klar, dass das intermediär gebildete monomolekulare Sulfhydrat bei der Wirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure nicht in ein Disulfid umgewandelt werden kann, weil bei diesem Übergang immer eine Reduktion stattfinden muss. Eine derartige Reduktionswirkung vermag der Schwefelwasserstoff wohl im Beisein von Schwefelammonium auszuüben, nicht aber in Gegenwart von Salzsäure. Es muss also das gebildete, labile, mono-

molekulare Sulfhydrat in anderer Weise in Reaktion treten, was nach folgender Gleichung unter Bildung des stabilen Sechserrings der Trithioderivate geschehen kann:

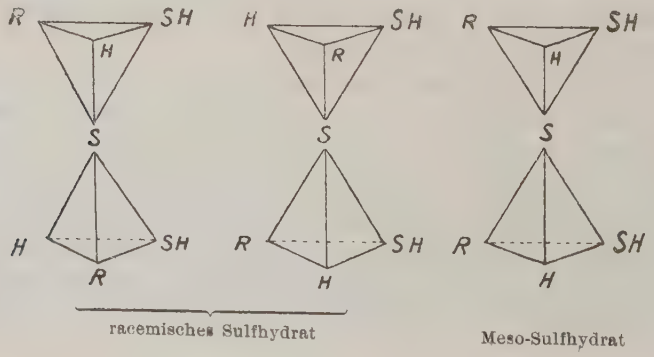


Meine Hypothese, dass der Entstehung von Trithioderivaten als Intermediärprodukt ein bimolekulares Sulfhydrat vorangeht, gibt auch eine einfache Erklärung für die von Baumann und Fromm aufgefundene Tatsache, dass bei der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf Aldehyde zwei stereoisomere, die sogenannten α- und β-Trithioderivate, entstehen.

Denn betrachtet man das bimolekulare Sulfhydrat:



so erblickt man zwei asymetrische Kohlenstoffatome und man kann sich nach Art der Weinsäuremodelle hier ebenfalls drei Modelle konstruieren, wobei jedoch die Tetraeder durch ein Schwefelatom verbunden sind:



Mit diesen verschiedenen Formen des bimolekularen Sulfhydrats kann nun das monomolekulare Sulfhydrat nach folgenden 6 Schemata reagieren:

Die racemischen Sulfhydrate können also nur einerlei Trithioaldehyde (vermutlich β) geben, während das Mesosulfhydrat gleichzeitig α- und β-Trithioaldehyde liefern kann.

Der tatsächliche Befund beweist also auf Grund meiner Hypothese, dass das Mesosulfhydrat zum mindesten neben dem racemischen als Zwischenprodukt eine Rolle spielt.

Oben war davon die Rede, dass das Molekulargewicht der intermediär auftretenden Polymerisationsprodukte direkt nicht bestimmt werden konnte. Ich glaube aber trotzdem einiges mehr über das Molekulargewicht und die Konstitution dieser Stoffe aussagen zu können und zwar auf Grund der folgenden Überlegungen:

1. Dadurch, dass beide Polymerisations-Produkte $(C_9H_{11}NS)_n$ die Eigenschaft zeigen, unter dem Einfluss von Jod quantitativ in das β-Trithioderivat des p-Dimethylamidobenzaldehyds zu zerfallen (Exp. T. S. 46, 53), wird es notwendig, die Grösse der polymeren Dimethylamidothiobenzaldehyde durch eine Zahl n auszudrücken, die durch 3 teilbar sein muss.

2. Die Auswahl für n kann noch begrenzt werden, wenn man annimmt, dass die intermediär gebildeten bimolekularen Sulfhydrate quanitativ und ausschliesslich als Zerfallsprodukte entstehen, weil dann die Grössenordnung der Polymeren Thioaldehyde nur noch durch gerade Zahlen ausgedrückt werden darf und in der Reihe $n = 6, 12, 18 \ldots$ zu suchen ist. Eine quantitative Isolierung der bimolekularen Sulfhydrate ist aber unmöglich, da sie sich während der Bildung schon wieder weiter zersetzen.

Aber es scheint mir doch wahrscheinlich, dass die Polymeren primär ausschliesslich in bimolekulare Sulfhydrate zerfallen und nicht etwa in ein Gemenge von bimolekularen und monomolekularen, weil in letzterem Falle

nicht einzusehen wäre, warum nicht auch die Trithioaldehyde durch Schwefelammonium in bimolekulare Sulfhydrate und Disulfide verwandelt werden sollten, was tatsächlich nicht der Fall ist. (Exp. T. S. 56.)

3. Da die beiden Polymeren gleichen Schmelzpunkt zeigen, so ist nicht anzunehmen, dass sie verschiedene Molekulargrösse besitzen. Die verschiedene Löslichkeit der beiden Polymeren würde dann wahrscheinlich nur durch Stereoisomerie bedingt, die ähnlich derjenigen der α- und β-Trithioderivate wäre, welche sich auch nur durch verschiedene Löslichkeit voneinander unterscheiden. Für die Annahme, dass stereochemische Verhältnisse bei den Polymeren eine Rolle spielen, spricht aber noch ein anderer Umstand. Während nämlich alle untersuchten Aldehyde und das Acetophenon bei der Einwirkung von Schwefelammonium fassbare Zwischenprodukte — polymere Thioderivate und bimolekulare Sulfhydrate — liefern, ist dies, wie schon oben erwähnt, bei den Ketonen: Benzophenon, Fluorenon, Dibenzylketon und Tetramethyldiamidobenzophenon — deren am Carbonyl haftende Radikale gleich sind — nicht mehr der Fall. (Exp. T. S. 40, 70—72.)

Ein ähnlich abweichendes Verhalten zeigten diese vier Ketone bei der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff. Denn dieselben liessen sich nicht mehr in Trithioderivate überführen, sondern lieferten Thioketone, welche beim Abkühlen amorphe Polymere ausschieden, die wieder sehr leicht in Thioketone zerfielen. (Exp. T. S. 58—59.)

Der unter 2. erwähnte Befund, dass sich Trithioderivate im Gegensatz zu den polymeren Thioaldehyden durch alkoholisches Schwefelammonium nicht mehr in Disulfide verwandeln lassen, ist es, der die Seite 27 erörterte Annahme unwahrscheinlich macht, dass die Konstitution der polymeren Thioaldehyde durch Aneinanderlagerung vieler Sechserringe — wie letztere den Trithioaldehyden zu-

kommen — durch 4 wertigen Schwefel zu erklären sei. Im Vorhergehenden wurde erwiesen, dass die Disulfidbildung über die bimolekularen Sulfhydrate führt und es ist nicht einzusehen, warum eine Bildung der letzteren aus einem Aggregat von Trithioaldehydringen statthaben, bei dem einzelnen Ring aber nicht erfolgen sollte.

Experimenteller Teil.

I. Über die Disulfidbildung aus Ketonen.

Das für diese Versuche erforderliche Thiobenzophenon stellte ich dar, indem ich in eine angewärmte Lösung von 5 g Benzophenon in 25 ccm absoluten Alkohols zugleich gasförmige Salzsäure und Schwefelwasserstoff einleitete. Die Lösung färbte sich rasch blau und ich goss nach ca. 1 Stunde, als keine Salzsäure mehr absorbiert wurde, in Wasser. Das ausgeschiedene Öl ätherte ich aus, wusch die erhaltene Lösung mehrmals mit Wasser nach und trocknete die filtrierte ätherische Flüssigkeit über geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb das Thiobenzophenon als dunkelblaues Öl. Es ist in seinen Eigenschaften identisch mit dem von Bergrenn[1]) aus Benzol und Tiophosgen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltenen Thiobenzophenon.

1 g dieses Thiobenzophenons übergoss ich mit 15 ccm gewöhnlichen Alkohols, fügte etwas Natriumamalgam hinzu und schüttelte im verschlossenen Gefäss. Nach einiger Zeit wurde die Lösung missfarbig und nach ca. 15 Minuten hatte sich ein schmutzig-weisser Niederschlag in einer Ausbeute von ca. 1 g abgeschieden. Dieser so erhaltene Körper hat amorphes Aussehen, ist unschmelzbar und verwandelt sich bei Temperaturen von über 250° in ein blaues

[1]) Ber. XXI, 337.

Destillat, ohne vorher zu schmelzen. In kalten Lösungsmitteln ist er unlöslich, in heissen Lösungsmitteln zerfetzt er sich, indem er dieselben intensiv blau färbt. Der Körper, welchen man wohl als Polymerisationsprodukt des Thiobenzophenons aufzufassen hat, kann kein Disulfid enthalten, da sich dasselbe durch Kochen mit Alkohol hätte herauslösen müssen.

Auf jeden Fall kann ein Merkaptan bei der Reduktion mit Natriumamalgam aus dem Thiobenzophenon auch nicht entstanden sein, denn in dem Filtrat des abgeschiedenen Niederschlags erhielt ich mit alkoholischem Blei- resp. Kupferacetat keine gelben Merkaptanreaktionen. Zwar konnte ich geringe schwarze Fällungen konstatieren, welche aber von dem Schwefelwasserstoff herrührten, der, infolge der leichten Zersetzlichkeit des Thiobenzophenons stets auftritt, wie ein einfacher Vergleichsversuch bewies.

Bei dem Versuche, das Tetramethyldiamidothiobenzophenon $CS<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$ [1]) in der 15fachen Alkoholmenge mit Natriumamalgam zu reduzieren, konstatierte ich noch nach stundenlangem Kochen das unveränderte Thioketon, während ich dasselbe Thioketon schon beim einstündigen Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° glatt in das entsprechende Disulfid überführen konnte.

Durch die vorstehenden Versuche ist gezeigt worden, dass die Thioketone nicht leicht zu den entsprechenden Thioalkoholen reduziert werden können. Zugleich wurde aber auch damit gezeigt, dass die Bildung des Disulfids aus dem Thioketon durch Reduktionswirkung und der nachfolgenden Oxydation allein nicht vor sich gehen kann.

Zur weiteren Wiederlegung der von Baumann und Fromm geäusserten Ansicht, die Disulfidbildung erfolge über den primär entstehenden Thioalkohol, welcher durch

[1]) Aus dem technischen Produkt der Höchster Farbwerke durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol rein erhalten.

Luft zum Disulfid oxydiert werde, gab ich zu 75 ccm frisch bereitetem alkoholischem Schwefelammonium, das vor jedem Luftzutritt peinlichst bewahrt wurde, 5 g Benzophenon und verschloss das Gefäss luftdicht. Nach ca. einem Tage begann eine langsame Disulfidabscheidung, die stetig zunahm, während sich das zuerst farblose Schwefelammonium durch die Bildung von Ammoniumpolysulfiden immer dunkler gelb färbte. Nach einmonatlichem Stehen hatten sich über 4 g des Benzophenondisulfids abgeschieden.

Das Disulfid bildet sich also auch bei sorgfältigstem Luftabschluss.

Dass bei der Entstehung des Benzophenondisulfids auch nicht eine intermediäre Bildung von Benzhydrol auftritt, geht aus folgenden Versuchen hervor: 2 g Benzhydrol wurden mit 30 ccm einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung übergossen. Die noch nach 8 Tagen klare Lösung wurde hierauf mit Wasser gefüllt. Es schied sich ein schwefelfreies Produkt aus, das sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines Benzhydrol vom Smp. 67° erwies. Bei einem anderen Versuch wurden 2 g Benzhydrol mit 30 ccm alkoholischen Schwefelammoniums im Bombenrohr zuerst 3 Stunden auf 130°, dann 2 Stunden auf 150° erhitzt. Auch hier erhielt ich beim Eingiessen der klaren Flüssigkeit in Wasser das unveränderte Benzhydrol zurück.

Das Benzhydrol ist also unfähig, unter dem Einfluss des alkoholischen Schwefelammoniums in ein Thioderivat überzugehen, weshalb es niemals als Zwischenprodukt auftreten kann, wenn sich mit Hilfe des genannten Agens aus dem Benzophenon das Benzophenondisulfid bildet.

II. Über die Reduktion der Disulfide.

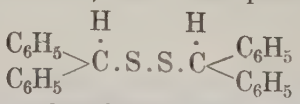
Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig.

1. 2 g Dibenzylketondisulfid

wurden in ca. 30 ccm Eisessig heiss gelöst, worauf ich von Zeit zu Zeit Zinkstaub hinzufügte. Nach etwa 5 Minuten destillierte ich mit Wasserdämpfen über. Das wässerige Destillat bestand aus einer trüben milchigen Flüssigkeit, in der merkaptanartig riechende Öltropfen suspendiert waren. Eine Probe der trüben Flüssigkeit wurde auf Zusatz von Natriumhydroxyd ganz klar. Das mit Äther isolierte Öl nahm ich nach dem Verdunsten des ersteren in Alkohol auf.

Diese Lösung gab mit alkoholischen Blei und Kupferacetatlösungen gelbe Fällungen, während eine alkoholische Quecksilberchloridlösung den charakteristischen weissen Niederschlag erzeugte. Somit war das Ausgangsprodukt ein wirkliches Disulfid.

2. Bei dem Versuch, das Benzophenondisulfid



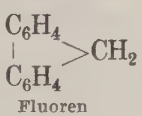
auf dieselbe Weise zu charakterisieren, trat bei der Reduktion in der Wärme sofort reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Infolgedessen erhitzte ich ungefähr nur eine Minute und trieb sofort in einen bereit gehaltenen Kolben mit Wasserdämpfen über. Hierbei destillierte ein schwefelfreies Öl in die Vorlage, welches nicht weiter untersucht wurde. Manchmal gelang es auch, in dem Destillat durch ammoniakalische Kupfer- resp. alkalische Bleilösung schwache gelbe Niederschläge zu erhalten.

3. Bei der Reduktion des Fluorenondisulfids

nach dieser Methode entwich ebenfalls viel Schwefelwasserstoff, weshalb ich sofort nach einer Minute mit Wasserdämpfen übertrieb. Dabei setzte sich im Kühler ein bläulichweisser, krystallinischer Körper fest, der sich als schwefelfrei erwies. Im Destillat konnte ich, wie bei der Reduktion des Benzophenondisulfids, ebenfalls keine deutlichen Merkaptanreaktionen erkennen.

Der schwefelfreie, mit Wasserdämpfen übergetriebene Körper schmolz bei 113°. Der Schmelzpunkt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht verändert. Die Analyse ergab folgende Werte:

$s = 0{,}1924$; $CO_2 = 0{,}6136$; $H_2O = 0{,}2296$

Gefunden:	Berechnet für:  Fluoren
C = 86,97 %	C = 86,74 %
H = 13,38 %	H = 13,26 %
100,35 %	100,00 %

Beim Benzophenon- und Fluorenondisulfid verlief demnach die Reduktion nach dieser Methode zu energisch, weshalb ich auch eine Entstehung von Merkaptan nur schwierig oder gar nicht nachweisen konnte.

Aus diesem Grunde suchte ich nach einem weniger energisch wirkenden Reduktionsmittel und es zeigte sich, dass sich das Natriumamalgam sehr gut hiefür eignet, denn es liessen sich alle Disulfide auf diese Weise in Merkaptane überführen.

Als ich das Fluorenondisulfid mit Alkohol übergoss unter Hinzufügung einiger Körnchen Natriumamalgam, war schon nach kurzem Stehen in der Kälte das Disulfid ver-

schwunden und es bildete sich eine klare, gelbe Flüssigkeit, die auf Zusatz von alkoholischem Blei- resp. Kupferacetat starke, gelbe Fällungen erzeugte. Diese Fällung trat vor allem dann sehr schön auf, als ich die alkalische Lösung mit einigen Tropfen Eisessig sauer machte.

Analog liessen sich das Vanillindisulfid und das Salicylaldehydisulfid[1]) bei welchen Zahn nach der obigen Reduktionsmethode keine Merkaptane nachweisen konnte, sowie das von mir dargestellte Dimethylamidobenzaldehyddisulfid reduzieren.

Die Reduktion des Benzophenondisulfids[2]) nach dieser Methode wird erst durch Erwärmen erreicht, gelingt aber dann ebenfalls, wie durch die Blei- und Kupfermerkaptide nachgewiesen wurde.

III. Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf p-Dimethylamidobenzaldehyd.

In einem Kölbchen mit 30 ccm Inhalt übergoss ich 2 g p. Dimethylamidobenzaldehyd mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung und verschloss das bis oben angefüllte Gefäss mit einem Korkstopfen. Es trat zuerst klare Lösung auf, die sich aber bald trübte. Nach ca. einer halben Stunde erhielt ich einen gelben Niederschlag vom Smp. 76—80 in einer Ausbeute von ungefähr 0,5 g. Das Filtrat dieses weiter nicht beachteten Niederschlags schied in einem weiteren Zeitraum von 1—1½ Stunden wiederum einen gelben Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei ca. 96° schmolz und in einer Menge von über 1 g erhalten wurde.

---

[1]) Zahn, Dissertation Würzburg 1905.

[2]) Bei der wiederholten Darstellung der Disulfide aus Benzophenon, Fluorenon und Dibenzylketon machte ich die Beobachtung, dass sich diese Disulfide im Gegensatz zu denen aus den Aldehyden und dem Acetophenon stets direkt ohne vorherige Entstehung von Zwischenprodukten langsam abscheiden und die bei unterbrochener Reaktion isolierten Produkte zeigten schon den reinen Schmelzpunkt.

Da ich auch bei allen weiteren Versuchen, die in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurden, stets dieses bei 96° schmelzende Produkt beobachtete und isolierte, so schien mir eine weitere Untersuchung desselben Interesse zu bieten. Dieses Produkt zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, amorphes Aussehen. Aus Lösungsmitteln konnte es nicht umkrystallisiert werden, da es äusserst leicht zersetzlich ist. Behandelte ich beispielsweise diesen Körper mit kaltem Benzol, worin er sich sehr leicht auflöst, so konnte er auf Zusatz von Alkohol, in welchem er in der Kälte sehr schwer löslich ist, nicht mehr unverändert gefällt werden. Statt des festen Körpers erhielt ich vielmehr, nach längerem Stehen, insbesondere nach dem Reiben mit dem Glasstabe, ein braunes, harzartiges Öl, das nicht mehr erstarrte.

Es musste deshalb das Rohprodukt direkt für die Elementaranalyse verwendet werden, welche folgende Werte ergab:

Verbrennung: $s = 0{,}2031$; $CO_2 = 0{,}4826$; $H_2O = 0{,}1179$
Schwefel-Bestimm.: $s = 0{,}2151$; $BaSo_4 = 0{,}3189$;
Stickstoff- „ $s = 0{,}1978$; $b = 754$ mm; $t = 18°$; $v = 14{,}2$ ccm

Gefunden:	Berechnet für: $(CH_3)_2NC_6H_4.C{=}S{-}H$
C = 64,81%	C = 65,45%
H = 6,51%	H = 6,67%
N = 8,14%	N = 8,48%
S = 20,32%	S = 19,40%
99,78%	100,00%

p-Dimethylamidothiobenzaldehyd.

Die Analyse deutet demnach auf den p-Dimethylamidothiobenzaldehyd hin. Der etwas zu hohe Schwefelgehalt beweist dass die Aufspaltung durch Schwefelwasserstoffanlagerung bereits eingesetzt hat.

Eine in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichts-Bestimmung des bei 96° schmelzenden Körpers ergab folgenden Wert:

$L = 18{,}85$ g; $s = 0{,}4110$ g; $\Delta = 0{,}22$; $K = 53$;

$$M = \frac{K \cdot 100 \cdot s}{\Delta \cdot L}$$

Gefunden: **M = 525** Berechnet für: $\left((CH_3)_2NC_6H_4.C\begin{matrix}-S\\-H\end{matrix}\right)_3$ **M = 495.**

Doch dürfte das Molekulargewicht wahrscheinlich viel höher sein, da ich schon oben konstatierte, dass beim Behandeln dieses Körpers mit Lösungsmitteln eine Verschmierung eintrat.

Auf die Möglichkeit eines Zerfalls der in Benzol gelösten polymeren Thioaldehyde in einfachere Körper, wiesen schon Baumann und Fromm[1]) hin.

Als ich zu der Lösung von 1 g dieses Polymerisationsprodukts in 10 ccm Benzol ein Körnchen Jod hinzufügte, blieb die Lösung zunächst klar. Nach ca. 3—5 Tagen aber war das Produkt, namentlich nach dem öfteren Reiben des Gefässes mit einem Glasstab, vollständig in einen bei 225° schmelzenden Körper übergeführt, welcher identisch war mit dem später zu beschreibenden β-Trithiokörper des p-Dimethylamidobenzaldehyds. Ausbeute des mit Benzol krystallisierenden Trithiokörpers über 1 g.

Das bimolekulare Sulfhydrat:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_7\\H\end{matrix}\!\!>\!C-SH$$
$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\H\end{matrix}\!\!>\!C-SH \quad >S$$

erhielt ich neben dem Disulfid durch folgenden Versuch:

10 g p-Dimethylamidbenzaldehyd wurden mit einem alkoholischen Schwefelammonium in Reaktion gebracht, das viel Schwefelwasserstoff im Überschuss enthielt, worauf ich 3 Tage auf der Schüttelmaschine schüttelte. Das iso-

[1]) Ber. XXIV. 1441.

lierte gelbe Produkt schmolz erst bei 150—153°, während ich sonst, bei anderen Ansätzen, die ebenfalls so lange in der alkoholischen Schwefelammoniumlösung geschüttelt wurden, einen bei ca. 80—83° schmelzenden Körper bekam.

Das bei 150—153° schmelzende Reaktionsprodukt, welches harzfrei war, erwies sich als ein Gemisch zweier Körper. Der eine löste sich in heissem Alkohol mit orangener Farbe auf und schmolz bei ca. 72°. Er bestand in der Hauptsache aus dem unten zu besprechenden Disulfid, denn der Schmelzpunkt stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 83°, wie er dem p-Dimethylamidobenzaldehyd-Disulfid eigen ist.

Der mit warmem Alkohol gewaschene, höher schmelzende Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 156—160°. Nach wiederholtem Auflösen desselben in Chloroform und Fällen dieser Lösung mit Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 162° und blieb hier konstant. Die Ausbeute dieses Produkts betrug 4,8 g aus 10 g des angewandten p-Dimethylamidobenzaldehyd. Unter dem Mikroskop erkennt man sehr kleine Krystalle, welche oft zu längeren, prismatischen Gebilden verwachsen sind.

Das bei 162° schmelzende Produkt wurde analysiert:

Verbrennung: s = 0,2526; CO_2 = 0,5490; H_2O = 0,1405;
Stickst.-Best.: s = 0,3830; N = 24,4 ccm; t = 15,5°; b = 761 mm
Schwefel „ s = 0,1702; $BaSO_4$ = 0,3244.

Gefunden:	Berechnet für: $(CH_3)_2NC_6H_4.CH(SH).S.CH(SH).C_6H_4N(CH_3)_2$
H = 6,24%	H = 6,59%
C = 59,27%	C = 59,34%
S = 26,17%	S = 26,37%
N = 7,48%	N = 7,69%
99,16%	99,99%

Dieser Körper löst sich leicht in Benzol und Chloroform, in anderen Lösungsmitteln ist er schwer oder unlöslich.

Beim Erhitzen in Lösungsmitteln z. B. in Benzol oder Salzsäure spaltet er langsam Schwefelwasserstoff ab.

Zum Beweise, dass sich dieser Körper auch infolge seiner Reaktionen als Merkaptan erweist, schüttelte ich denselben einige Zeit mit einer grösseren Menge absoluten Alkohols, wobei ein sehr geringer Teil in Lösung ging. Doch erhielt ich schon mit dieser abfiltrierten Lösung sehr deutliche Merkaptanreaktionen, als ich einige Tropfen Natriumhydroxyd und dann eine alkoholisch-alkalische Bleilösung hinzufügte.

Es ist hier unbedingt nötig, bei dieser Prüfung auf eine Merkaptanreaktion nicht in neutralen, sondern in alkalischen Lösungen zu arbeiten, denn würde nur eine alkoholische Bleiacetatlösung verwendet werden, so bildet sich bei der Entstehung der Merkaptide zugleich Essigsäure, welche das stark basische bimolekulare Sulfhydrat resp. Merkaptid in Lösung behält.

Das bimolekulare Sulfhydrat des p-Dimethylamidobenzaldehyds erhielt ich auch stets in geringer Menge neben dem Disulfid, wenn ich das bei ca. 96° schmelzende Polymerisationsprodukt mit alkoholischem Schwefelnatrium resp. Natriumsulfhydrat ca. eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzte. Ebenso konnte ich es neben dem Disulfid nachweisen, wenn ich den p-Dimethylamidobenzaldehyd nur mit der ca. 2—3fachen Menge alkoholischen Schwefelammoniums im Bombenrohr ungefähr 2 Stunden bei ca. 100° behandelte.

Als ich 1 g p-Dimethylmidobenzaldehyd in der Kälte mit 15 cm einer Lösung von alkoholischem Schwefelammonium behandelte, das ich durch Sättigen des Alkohols zuerst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff erhielt, konnte ich das Auftreten dieses bimolekularen Sulfhydrats nicht konstatieren, wohl aber stets die Anwesenheit des oben analysierten bei 96° schmelzenden Polymeri-

sationsprodukts. Hierbei wurde dieses letztere des Öfteren nach einiger Zeit in ein Harz verwandelt.

Als ich dieses Harz mit Alkohol auszog, blieb in der Hauptmenge ein hellbraunes Öl zurück, das keine Merkaptanreaktion zeigte.

Hatte sich Harz gebildet, so wuchsen aus demselben lange, spiessförmige Nadeln in bündelförmiger Anordnung heraus, wobei die Menge des Harzes sehr langsam abnahm aber nach Monaten noch nicht ganz verschwunden war.

Diese Reaktion konnte beschleunigt werden, wenn ich den Ansatz auf der Schüttelmaschine schüttelte. Bei dieser Behandlungsweise war nach dem Verlauf von ca. 5—6 Tagen alles in den neuen, nadelförmigen Körper übergeführt worden. Wurde der Ansatz nicht geschüttelt, so war die Umwandlung in das neue Produkt, ohne vorherige Verharzung ebenfalls nach ca. 8 Tagen beendet, und die Schwefelammoniumlösung war durch die entstandenen Polysulfide wieder gelbbraun gefärbt. Doch ist die Zeitdauer, in welcher der p-Dimethylamidobenzaldehyd in das Disulfid umgewandelt wird, oft ausserordentlich schwankend und hängt scheinbar sehr von der Bereitung des alkoholischen Schwefelammoniums ab.

Als ich auf den p-Dimethylamidobenzaldehyd ein alkoholisches Schwefelammonium einwirken liess, das wenig Ammoniak enthielt, blieb die Lösung längere Zeit klar und erst nach längerem Stehen schied sich ein braunes Öl ab, das weiter nicht mehr verändert wurde.

Behandelte ich den p-Dimethylamidobenzaldehyd mit der 15fachen Menge des alkoholischen Schwefelammoniums eine Stunde lang im Bombenrohr bei ca. 100°, so wurde aller Aldehyd in diesen neuen Körper umgewandelt, welcher fast stets sogleich den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Derselbe liegt nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 83,5°. Aus 10 g Aldehyd erhielt ich nach ca. 6tägigem Schütteln des Schwefelammonium-

ansatzes in der Kälte 10—11 g des neuen Produkts. Die neue Substanz bildet lange, zugespitzte Prismen.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

Verbrennung: s = 0,2813; H_2O = 0,1876; CO_2 = 0,6677;
Schwefel-Best.: s = 0,1766; $BaSO_4$ = 0,2424;
Stickstoff- „ s = 0,1623; t = 18°; b = 750 mm; O = 12,6 ccm

Gefunden:	Berechnet für: $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2.S$ / $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2.S$
C = 64,74%	C = 65,06%
H = 7,49%	H = 7,23%
N = 8,87%	N = 8,43%
S = 18,87%	S = 19,26%
99,97%	99,98%

Molekulargewichts-Bestimmung:

a) s_a = 0,2575; L = 21,1; Δ_a = 0,2
b) s_b = 0,4424; L = 21,1; Δ_b = 0,34
} K = 53

$$M = \frac{K \cdot 100 \cdot s}{\Delta \cdot L}$$

Gefunden:	Berechnet für: $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2.S$ / $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2.S$
M_a = 323,5	M = 332.
M_b = 327,0	

Das Sulfid ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich; in den meisten übrigen Solventien löst es sich leicht.

Quecksilberchlorid fällte in alkoholischer Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit sehr beständig ist. Die weisse, abgeschiedene Quecksilberverbindung ist jedenfalls infolge der basischen Gruppen des neuen Produkts entstanden. Blei- und Kupferacetat erzeugten jedoch keinen Niederschlag Quecksilberoxyd gab beim Kochen mit der alkoholischen Lösung des Disulfids alsbald schwarzes Schwefelquecksilber.

Das Chlorhydrat wurde in krystallinischer Form aus der Benzollösung durch Chlorwasserstoff gefällt. Es schmilzt bei 211° unter starker Gasentwicklung. Wasser löste es leicht mit saurer Reaktion, ebenso das Sulfat und das Oxlat.

Von dem Chlorhydrat wurde eine Chlorbestimmung gemacht, indem ich das Salz direkt in warmem Wasser löste und mit Silbernitratlösung, die mit Salpetersäure schwach angesäuert war, fällte.

$$s = 0{,}1487; \quad AgCl = 0{,}1045.$$

Gefunden:	Berechnet für: $\begin{matrix} S.CH_2C_6H_4N(CH_3)_2.HCl \\ \vert \\ S.CH_2C_6H_4N(CH_3)_2.HCl \end{matrix}$
$Cl = 17{,}38\%$	$Cl = 17{,}52\%$

Das bei 83,5° schmelzende Thioderivat liess sich sehr leicht zu einem Merkaptan reduzieren, wie aus Folgendem hervorgeht:

2 g desselben suspendierte ich in ca. 20 ccm Alkohol, gab Natriumamalgam hinzu und schüttelte in einer verschlossenen Stöpselflasche, wobei sich die Lösung von selbst erwärmte. Nach ca. einstündigem Stehen, während welcher Zeit öfters geschüttelt wurde, öffnete ich die Flasche und goss die alkoholische Lösung vom Quecksilber ab. Wurde diese Lösung nun mit Wasser verdünnt, so schied sich $^1/_2$ g eines Niederschlags ab, der sich als unverändertes Disulfid erwies. Die abfiltrierte alkalische Lösung trübte sich beim Stehen an der Luft unter langsamer Zurückbildung des Disulfids durch Oxydation. Neutralisierte ich dagegen das Filtrat mit verdünnter Salzsäure, so schied sich ein Öl ab, das in Säuren und Basen leicht löslich war. Dieses Öl nahm ich mit Äther auf und löste es nach Verdunsten des letzteren in Alkohol.

In dieser alkoholischen Lösung wurden mit Blei- und Kupferacetatlösungen gelbe Fällungen erzeugt, die sich nach einigem Stehen dunkel färbten. Beim Versetzen der alkoholischen Merkaptanlösung mit Ferrichlorid blieb die

Lösung klar; doch konnte ich in derselben durch Ferricyankalium zweiwertiges Eisen, entsprechend folgender Gleichung nachweisen:

$$2\,(CH_3)_2NC_6H_4.CH_2SH + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + \begin{matrix} S.CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2.HCl \\ S.CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2.HCl \end{matrix}$$

Mit Silbernitrat-Lösung erzeugte das durch Reduktion erhaltene Öl einen schwarzen Niederschlag, der einen Silbergehalt von 84,9% aufwies, während ein Silbersalz des Merkaptans 39,4% zeigen müsste. Es trat also, wie schon oben beobachtet, Zersetzung des Merkaptids ein.

Dass das aus dem Disulfid des p-Dimethylamidobenzaldehyds durch Reduktion erhaltene Öl, tatsächlich das Merkaptan folgender Formel ist: $(CH_3)_2NC_6H_4CH_2SH$, ging daraus hervor, dass sich dasselbe beim Schütteln in alkalischer Lösung mit Luft wieder sehr leicht in das Disulfid zurückverwandelte.

Als ich das p-Dimethylamidobenzaldehyd-Disulfid in Eisessig — oder in salzsaurer Lösung — mit Zinkstaub reduzierte, entwich beim Erwärmen wieder reichlich Schwefelwasserstoff.

Durch die Reduktion des bei 83,5° schmelzenden Thioderivats zu einem Merkaptan wurde also erwiesen, dass dieser aus dem p-Dimethylamidobenzaldehyd unter der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium gewonnene Körper ebenfalls ein Disulfid ist.

IV. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die salzsaure Lösung des p-Dimethylamidobenzaldehyds.

Bei dem Versuche, aus dem p-Dimethylamidobenzaldehyd, Trithioderivate zu erhalten, konnte man den Schwefelwasserstoff nicht in die alkoholisch salzsaure Lösung des Aldehyds einleiten, wie dies bei früheren Darstellungsmethoden von Trithioderivaten üblich war, da sich bald

ein harzartiges Chlorhydrat abschied, das sich einer weiteren Einwirkung entzieht. Deshalb leitete ich den Schwefelwasserstoff direkt in die salzsaure Lösung des p-Dimethylamidobenzaldehyds ein.

Beispielsweise leitete ich in eine Lösung von 5 g p-Dimethylamidobenzaldehyd in 10 ccm konzentrierter Salzsäure ca. eine halbe Stunde lang unter Abkühlen in einer Kältemischung Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Verdünnen und Abkühlen dieser Lösung erhielt ich durch Fällung mit verdünntem Ammoniak einen gelben, gallertartigen Körper. Derselbe wurde abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet, worauf er den Schmelzpunkt von ca. 96° zeigte. Er war in allen organischen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich und zeigte, wie das ebenfalls bei ca. 96° schmelzende Primärprodukt der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf p-Dimethylamidobenzaldehyd, ein amorphes Aussehen.

Die Analyse des Rohprodukts gab folgende auf den Thioaldehyd gut stimmende Werte:

Verbrennung: s = 0,1624; H_2O = 0,0998; CO_2 = 0,3916
Schwefel-Best.: s = 0,2132; Ba SO_4 = 0,3077
Stickstoff- „ s = 0,1890; v = 14,35 ccm; t = 17°; b = 743 mm

Gefunden:	Berechnet für: $\left((CH_3)_2NC_6H_4C\begin{matrix}S\\H\end{matrix}\right)_x$
C = 65,76 %	C = 65,45 %
H = 6,88 %	H = 6,67 %
N = 8,62 %	N = 8,48 %
S = 19,78 %	S = 19,40 %
101,04 %	100,00 %

1 g dieses in salzsaurer Lösung des p-Dimethylamidobenzaldehyds durch Schwefelwasserstoff erzeugten Produkts, das bei 96° schmolz, verwandelte sich beim Übergiessen mit Benzol unter dem Einfluss einer Spur Jod nach ca. 2 Tagen in einen bei 225° schmelzenden Körper, der sich als iden-

tisch erwies mit dem später zu beschreibenden β-Trithioderivat des p-Dimethylamidobenzaldehyds, Ausbeute über 1 g.

Ein wohlcharakterisiertes, bimolekulares Sulfhydrat konnte bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die salzsaure Lösung des p-Dimethylamidobenzaldehyds nicht erhalten werden, da sich in der salzsauren Lösung neben dem Polymerisationsprodukt und dem bimolekularen Sulfhydrat auch noch der α- und β-Trithiokörper bilden müssen. Die salzsaure Lösung selbst bleibt immer äusserlich unverändert, so dass ich auch niemals einen Anhaltspunkt hatte, wie weit die Reaktion in der Lösung vor sich gegangen war. Es ist also sehr schwer, aus den vier hier notwendig entstehenden Produkten, die erst mit Ammoniak gefällt werden müssen, durch Behandeln mit Lösungsmitteln einen einheitlichen Körper herauszubekommen. Doch deutete auf die Anwesenheit des bimolekularen Sulfhydrats die verschiedentlich gemachte Merkaptanreaktion, in der Weise, wie sie schon früher angegeben wurde.

Die Entstehung der Trithioderivate in der salzsauren Lösung des p-Dimethylamidobenzaldehyds durch Einleiten von Schwefelwasserstoff verläuft ziemlich langsam.

Nach verschiedenen Versuchsproben wurde folgende Darstellungsmethode des α- und β-Körpers als die beste gefunden:

10 g des p-Dimethylamidobenzaldehyds löste ich in 20 ccm konzentrierter Salzsäure und leitete einen Tag lang unter Abkühlen in einer Kältemischung Schwefelwasserstoff ein. Hierauf liess ich ca. 6 Tage in der Kälte stehen und leitete ab und zu wieder Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser fällte ich die abgekühlte Flüssigkeit mit verdünntem Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag ist rein weiss, während er sonst, bei nur 2—3tägiger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die salzsaure Lösung des Aldehyds noch gelb aussah, da er noch Zwischenprodukte enthielt. Das getrocknete Rohprodukt wurde in einer Ausbeute von 10—11 g erhalten.

Zur Trennung des α- vom β-Derivat zog ich dieses Produkt in der Kälte mehrere Male mit Benzol aus. Die klare Benzollösung versetzte ich hierauf mit Alkohol, worauf hübsche, gelbe, prismatische Krystalle ausfielen. Die Ausbeute betrug 2,2 g. Der Schmelzpunkt ist 178°. Als ich diesen Körper aus heissem Alkohol, in welchem er sich ziemlich schwer löst, umkrystallisierte, stieg der Schmelzpunkt auf 185°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhielt ich den konstanten Schmelzpunkt von 187°. Der neue Körper zeigt sich unter dem Mikroskop in Form weisser prismatischer Nädelchen, die sich in Benzol lösen und durch eine Spur Jod sofort in den bei 225° schmelzenden β-Trithioaldehyd übergehen, der weiter unten näher beschrieben ist. Eine Molekulargewichtsbestimmung des bei 187° schmelzenden Produkts, das alle Eigenschaften der α-Trithiokörper besitzt, gab folgenden Wert:

$$s = 0{,}1793;\ L = 20{,}34;\ \Delta = 0{,}1;\ K = 53;$$

Gefunden: Berechnet für: $\left((CH_3)_2NC_6H_4.C\begin{matrix}S\\H\end{matrix}\right)_3$

M = 467 **M = 495**

Da kein Zweifel bestehen kann, dass dieses eben beschriebene bei 187° schmelzende Produkt des α-Trithioderivat des p-Dimethylamidobenzaldehyd ist, so wurde hievon keine weitere Analyse gemacht. Ausserdem wurde ja das β-Derivat, in das es sich durch Jod umwandelt, genauer untersucht.

Nachdem ich das Rohprodukt, welches nach vorliegendem Versuch durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die salzsaure Lösung des p-Dimethylamidobenzaldehyds entstand, mehrere Male in der Kälte mit Benzol ausgezogen hatte, erhielt ich einen unlöslichen Rückstand in einer Ausbeute von ca. 7,5 g der bei 205° schmilzt. Dieser Körper ist in allen hier in Betracht kommenden organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich. Am besten liess er sich aus heissem Benzol, in welchem

er sich ziemlich schwer löst, umkrystallisieren. Nach dieser zwei- bis dreimaligen Reinigung blieb der Schmelzpunkt konstant bei 225°. Das so erhaltene β-Trithioderivat krystallisiert in hübschen, weissen, prismatischen Spiessen. Wie fast alle β-Trithioderivate so krystallisiert auch dieses mit Krystallbenzol aus. Erhitzte man dieses Produkt 3 Stunden lang auf 100—120°, so verlor es auf das Molekül des Trithioaldehyds ein Molekül Benzol. Die prismatischen Krystalle bekommen dadurch ein verwittertes Aussehen.

Angewandter Trithioaldehyd = 0,2880 g
Gewicht nach dem Erhitzen = 0,2486 g
Hieraus: 0,2880 : 0,2486 = M : 495

Gefunden: Berechnet für: $\left((CH_3)_2NC_6H_4\,C\overset{=S}{-H}\right)_3 + C_6H_6$
M = 573,4 **M = 573** = 495 + 78.

Die Analyse des β-Derivats ergab folgende Resultate, welche auf dem mit einem Molekül Benzol krystallisierenden Trithiokörper sehr genau stimmen:

Verbrennung: s = 0,2860; H_2O = 0,1830; CO_2 = 0,7216;
Schwefel-Best.: s = 0,2377; $BaSO_4$ = 0,2921;
Stickstoff- „ s = 0,2462; v = 16,3 ccm; t = 17°; b = 753 mm.

Gefunden:	Berechnet für: $\left((CH_3)_2NC_6H_4.C\overset{=S}{-H}\right)_3 + C_6H_6$
C = 68,81 %	C = 68,87 %
H = 7,17 %	H = 7,13 %
S = 16,63 %	S = 16,69 %
N = 7,52 %	N = 7,31 %
100,13 %	100,00 %

Beide Trithioderivate sind gegen Reduktionsmittel sehr beständig. Sie wurden durch Natriumamalgam und siedenden Alkohol nicht reduziert. Auch gegen eine weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs sind sie beständig.

So wurden sie durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Bombenrohr auf 100° nicht in das entsprechende p-Dimethylamidobenzaldehyd-Disulfid umgewandelt.

V. Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf aromatische Ketone.

In den Bereich der Untersuchungen wurden das Benzophenon, Dibenzylketon, Fluorenon und Tetramethyldiamidobenzophenon gezogen. Diese Ketone löste ich je in der 10fachen Menge absoluten Alkohols auf und leitete nach den Angaben von Baumann und Fromm[1]), wie sie dieselben bei der Darstellung des Trithioacetophenons beschreiben, unter Kühlung in einer Kältemischung zugleich gasförmige Salzsäure und Schwefelwasserstoff ein. In allen 4 Fällen erhielt ich das angewandte unveränderte Keton zurück.

Deshalb wurde bei anderen Versuchen hauptsächlich darauf geachtet, dass die Ketone durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff zuerst vollständig in die Thioketone übergeführt wurden. Dies wurde erreicht durch ständiges Warmhalten der alkoholischen Ketonlösungen auf ca. 60° während des Einleitens beider Gase. Nach dem Ablauf von ca. 2 Stunden goss ich die alkoholisch-salzsauren Lösungen in Wasser, wobei sich z. B. aus dem Benzophenon das blaue Öl des Thiobenzophenons gebildet hatte. Aus dem Dibenzylketon und dem Fluorenon erhielt ich in analoger Weise gelbe resp. braune Öle, die wohl mit ziemlicher Sicherheit als die einfachen Thioketone anzusprechen sind Sie wurden nicht näher untersucht, weil sie ebenfalls, wie das Thiobenzophenon leicht zersetzlich sind unter ständiger langsamer Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

[1]) Ber. XXVIII, 897.

Als ich die Flüssigkeiten, welche ich durch zweistündiges Einleiten von Salzsäuregas und Schwefelwasserstoff in die auf ca. 60° erwärmten alkoholischen Lösungen der genannten Ketone erhielt, in einer Kältemischung abkühlte, schieden sich langsam feste Produkte aus, während ich von Zeit zu Zeit beide Gase wieder einleitete.

Diese ausgeschiedenen Produkte sind amorph und muss man sie wohl als Polymerisationsprodukte der Thioketone auffassen, da sie beim Zusammenbringen mit Lösungsmitteln sehr labil sind und sich zersetzen.

So wurden nach 6 Wochen unter häufigem Kühlen und Einleiten der Gase aus 10 g Benzophenon 6—7 g eines weissen, unschmelzbaren Produkts erhalten, das sich über 250° wieder in ein blaues, öliges Destillat von Thiobenzophenon verwandelte. Beim Erhitzen dieses sonst in allen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkts mit Benzol oder Alkohol färben sich die Flüssigkeiten stark blau. Als ich dieses unschmelzbare Produkt mit Jod in Benzollösung behandelte, verschwand ersteres langsam und es bildete sich, besonders rasch beim gelinden Erwärmen eine stark blau gefärbte Lösung, weshalb anzunehmen ist, dass durch das Jod das einfache Thioketon gebildet wurde. Es konnte also auf die sonst überall zutreffende Weise, einer Zerlegung des Polymerisationsprodukts durch Jod zum Trithioderivat, kein solches erhalten werden.

Aus dem Fluorenon erhielt ich in ähnlich ausgeführter Weise der obigen Versuchsbedingungen ein bei 128° schmelzendes Rohprodukt, das durch Behandeln mit Aceton in der Kälte in einen löslichen und unlöslichen Körper getrennt werden konnte. Der in Aceton gelöste Körper wurde durch Alkohol als amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 167° ausgefällt. Eine Molekulargewichtsbestimmung desselben ergab folgenden Wert:

$s = 0{,}1878$; L (Benzol) $= 20{,}94$; $A = 0{,}06$; $K = 53$.

Gefunden: M = 794

Berechnet für: $\left(\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CS\right)_4$ M = 784.

Es wurden nun bei verschiedenen anderen Versuchen mit dem Fluorenon noch zahlreiche, amorphe Produkte mit den verschiedensten Schmelzpunkten und Löslichkeitseigenschaften isoliert, aber deshalb nicht mehr weiter untersucht, weil sie grosse Neigung zeigten, beim Behandeln mit Lösungsmitteln zu verschmieren. Man hatte es scheinbar mit Polymerisationsprodukten verschiedener Grösse zu tun, die sich ausserordentlich leicht depolymerisierten. Mit Jod lieferten diese Produkte ebenfalls kein Trithioderivat, sondern ein braunes Öl, das aller Wahrscheinlichkeit nach das monomolekulare Thioketon ist.

Das Dibenzylketon lieferte bei Versuchen, die analog dem schon angegebenen waren, ebenfalls keine Trithioderivate, sondern leicht zersetzliche, amorphe Verbindungen, die in Lösungsmitteln allein, oder auch bei Gegenwart von Jod, verschmieren. Verbindungen von stabilerem Charakter konnte ich also auch hier nicht beobachten, weshalb eine weitere Untersuchung hier unangebracht war.

In gleicher Weise konnte ich aus dem Tetramethyl diamidobenzophenon durch Schwefelwasserstoff und Salzsäure kein Trithioderivat erhalten, sondern nur das monomolekulare Thioketon.

10 g Tetramethyldiamidobenzophenon wurden in 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, worauf ich unter Abkühlen ca. 2 Tage lang Schwefelwasserstoff einleitete. Nach dem Ausfällen des entstandenen Produkts mit Ammoniak krystallisierte ich dasselbe aus Alkohol und erhielt das Tetramethyldiamidothiobenzophenon in Form von rotvioletten Blättchen vom Schmelzpunkt 202°.

Nach vorliegenden Versuchen ist es also als ausgeschlossen zu betrachten, dass sich dem Benzophenon,

Fluorenon, Dibenzylketon und Tetramethyldiamidobenzophenon durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure Trithioderivate bilden können. Den Grund hierfür erblicke ich darin, dass die aus genannten Ketonen entstehenden polymeren Thioketone nicht im Stande sind, die entsprechenden bimolekularen Sulfhydrate, die der Entstehung von Trithioderivaten vorangehen, zu erzeugen.

VI. Konstitutionsbeweis für den Engler'schen Körper[1]) aus dem Acetophenon.

Engler erhielt bei der 6 wöchentlichen Einwirkung der 15 fachen Menge alkoholischen Schwefelammoniums auf Acetophenon eine gelbe Reaktionsflüssigkeit, die nach dem Eingiessen in Wasser ein farbloses Öl ausschied.

Durch Destillation dieses Öls isolierte er über 200° eine Fraktion, die nach dem Erkalten zu amorphen Krusten erstarrte. Beim Reinigen und Umkrystallisieren des erhaltenen Produkts aus Alkohol bekam er einen bei 119,5° schmelzenden Körper in Form von glänzenden Blättchen.

Baumann und Fromm[2]) machten diesen Versuch nach und erhielten ebenfalls durch Destillation des nach Engler aus dem Acetophenon bereiteten Öls den von diesem Forscher beschriebenen Körper.

Dadurch aber, dass sie denselben, zwecks einer Reinigung mit Natronlauge auskochten, haben sie unbewusst eine Zersetzung dies Körpers herbeigeführt. Deshalb fanden sie, abweichend von Engler, welcher den bei 119,5° schmelzenden Körper für ein Thioacetophenon oder ein Polymeres desselben ansprach, dass diese Substanz aus 2 Produkten, dem $\alpha\beta'$-Diphenylthiophen und dem $\alpha\alpha'$-Diphenylthiophen bestehe.

[1]) Ber. XI; 930.
[2]) Ber. XXVIII; 912.

Da es für meine Arbeit von Interesse war, die Konstitution des fraglichen Produkts sicher zu ermitteln, so bereitete ich mir nach der Vorschrift von Engler den bei 119,5° schmelzenden Körper. Dasselbe Produkt erhielt ich auch, wenn ich das von Baumann und Fromm[1]) aus dem Acetophenon bereitete Öl, das andere Eigenschaften zeigt, wie das von Engler aus dem Acetophenon dargestellte, einer Destillation unterwarf. Der bei 119,5° schmelzende Körper ging hierbei zwischen 220 – 250° über und wurde in einer Ausbeute von 1 g aus 30 g des angewandten Öls erhalten.

Um nun zu prüfen, ob der bei 119,5° schmelzende Körper einer Zersetzung bei Gegenwart von Natronlauge unterliegt, erwärmte ich einen Teil des in Alkohol gelösten Produkts mit einigen Tropfen Natronlauge. Sofort liessen sich reichliche Mengen von Schwefelnatrium durch Nitroprussidnatrium nachweisen.

Es könnte nun der Einwand erhoben werden, dieses Schwefelnatrium habe sich infolge der Verunreinigung der Substanz durch Schwefel gebildet. Um diesen Zweifel ganz zu beseitigen, übergoss ich eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des bei 119,5° schmelzenden Körpers mit einer alkalischen Bleilösung. Es schied sich alsbald in der Kälte ein gelber Niederschlag aus, der nach kurzem Stehen schwarz wurde.

Diese Zersetzung des Körpers und die damitbe dingte Ausscheidung von Schwefelblei muss durch das Alkali hervorgerufen worden sein, denn eine alkoholische Lösung des in Frage kommenden Körpers wird durch neutrale Bleilösungen nie zersetzt und bleibt, wie der Versuch lehrte, selbst bei einstündigem Kochen mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung klar.

---

[1]) Ber. XXVIII; 908.

Somit fallen die Ansichten von Baumann und Fromm über die Konstitution des bei 119,5° schmelzenden Produkts schon von vornherein weg.

Es wäre nun noch die Möglichkeit zu diskutieren, ob dem bei 119,5° schmelzenden Körper die Konstitution eines Disulfids

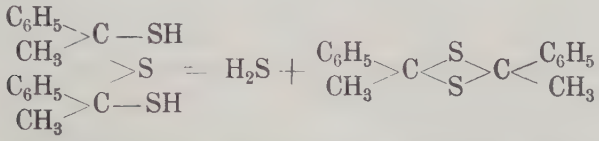
zukommen könnte, denn wenn auch Baumann und Fromm[1]) das Acetophenondisulfid als einen bei 57—58° schmelzenden Körper beschrieben haben, so könnte doch noch, infolge der beiden asymetrischen Kohlenstoffatome des Acetophenondisulfids ein zweites Disulfid gleicher empirischer Zusammensetzung vorhanden sein, worin das eine etwa die racemische, das andere die Meso-Form sein könnte. Stereoisomerie ist aber schon wegen der grossen Schmelzpunktsdifferenz (57—58° und 119,5°) sehr unwahrscheinlich.

Andererseits ist die Formel des Disulfids deshalb zu verwerfen, da sich der Körper in keiner Weise reduzieren liess. Als ich z. B. 0,5 g des Körpers in Eisessiglösung mit Zinkstaub eine Viertelstunde lang erhitzte, machte sich keine Schwefelwasserstoffentwicklung und kein Merkaptangeruch bemerkbar. Bei der Prüfung eines Teiles der Eisessiglösung mit Blei- oder Kupferacetat trat ebenfalls keine Merkaptanreaktion ein. Liess ich die Eisessiglösung erkalten, so schieden sich dieselben schimmernden Blättchen, allerdings vom Schmelzpunkt 124° wieder aus.

Die Formel eines Thiopinakons für das bei 119,5° schmelzende Produkt ist deshalb unwahrscheinlich, weil die alkoholischen Lösungen desselben klar blieben, als ich sie mit alkoholischen Blei- und Kupferacetatlösungen resp. alkoholischer Quecksilberchloridlösung kochte.

[1]) Ber. XXVIII: 909.

Es bleibt also für den bei 119,5° schmelzenden Körper nur eine Formel noch übrig, welche auch seiner Entstehungsweise ganz ungezwungen Rechnung trägt. Es ist dies die Formulierung als Duplothioacetophenon, das aus dem bimolekularem Sulfhydrat in der Hitze durch Schwefelwasserstoffabspaltung entstanden sein muss:



Dafür, dass dieses bimolekulare Sulfhydrat, aus welchem sich hiernach das Duplothioacetophenon beim Erhitzen bilden soll, sowohl in dem von Engler, als auch in dem von Baumann und Fromm aus dem Acetophenon gewonnenen Ölen in grösserer Menge enthalten ist, spricht die starke Merkaptanreaktion, die diese Öle in alkoholischen Lösungen mit Blei- und Kupfersalzen gaben.

Hier möge noch erwähnt werden, dass ich bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Anisaldehyd und Benzaldehyd an den nach kurzer Zeit isolierten polymeren Thioaldehyden ebenfalls charakteristische Merkaptanreaktionen erhielt, weshalb auch hier die Anwesenheit bimolekularer Sulfhydrate zu vermuten ist.

Es ist mir in keiner Weise gelungen, obige bei 119,5° schmelzende Schwefelkörper durch Metalle zu entschwefeln, um die Konstitution dieses Produkts durch Charakterisierung eines entstehenden Kohlenwasserstoffs noch beweisender zu gestalten.

Als ich den Englerschen Körper mit der 5 fachen Menge an Kupferpulver erhitzte, destillierte er, ohne entschwefelt zu werden, weg. Beim eintägigem Erwärmen in einer Benzollösung mit Quecksilber resp. Kupferpulver im Bombenrohr auf 200—250° trat ebenfallls keine Entschweflung ein.

Gegen Oxydationsmittel zeigt sich der Körper sehr beständig und lässt sich analog dem Trithioacetophenon zu keinem Sulfon oxydieren. So löste ich beispielsweise 1 g des bei 119,5° schmelzenden Körpers in Benzol und liess 50 ccm einer wässerigen, neutralen, 1%igen Kaliumpermanganat-Lösung unter tüchtigem Umrühren $1^1/_2$ Tage lang darauf einwirken, indem ich das verdunstende Benzol immer wieder ersetzte. Es trat jedoch keine Entfärbung oder Zersetzung der Kaliumpermanganat-Lösung ein und ich erhielt den unveränderten Körper wieder zurück.

Beim Behandeln des bei 119,5° schmelzenden Körpers in einer Benzollösung mit Jod, erhielt ich selbst nach dem Erhitzen das unveränderte Ausgangsmaterial wieder zurück. Ebenso bildete der Körper, analog den ringförmig konstituierten Trithioderivaten mit Jodmethyl kein Jodmethylat, sondern er blieb gleichfalls unverändert.

Nach Vorstehendem steht also zweifellos fest, dass dem nach den Angaben Engler's aus dem Acetophenon erhaltenen Produkt, die Konstitution eines Duplothioacetophenons zukommen muss und dass dieser Körper seine Entstehung dem bimolekularen Sulfhydrat verdankt, dadurch, dass letzteres in der Hitze Schwefelwasserstoff abspaltet.

VII. Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzhydrol.

a) Das Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Bei der Einwirkung der 15fachen Menge alkoholischen Schwefelammoniums löst sich das Tetramethyldiamidobenzhydrol zum grössten Teil auf und nach ca. eintägigem Stehen schied sich ein fester, krystallinischer Körper aus, der bei weiterem Stehen langsam zunahm. Das bei 79° schmelzende, schwefelhaltige Umwandlungsprodukt zeigte

alle Eigenschaften des schon bekannten Tetramethyldiamidothiobenzhydrol, das nach dem D. R. P. Nr. 58198 der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-essigsaure Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols dargestellt wird. Eine Molekulargewichtsbestimmung des bei 79° schmelzenden Umwandlungsprodukts ergab:

s = 0,2301; L = 19,7; Δ = 0,21; K = 53 für Benzol

Gefunden:	Berechnet für: $(CH_3)_2NC_6H_4)_2CH-SH$
M = 297	**M = 286**

Durch längeres Stehenlassen der Ansätze, noch rascher aber durch Verwendung eines alkoholischen Schwefelammoniums, das Ammoniak im Überschuss enthält, bekam ich Produkte, die erheblich höher schmolzen. Eine Molekulargewichts-Bestimmung eines solchen bei 167—168° schmelzenden Körpers ergab folgende Werte:

s = 0,3143; Δ = 0,15; L = 21,4; K = 53 für Benzol.

Gefunden:	Berechnet für: $(CH_3)_2NC_6H_4)_2CH-S-CH(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$
M = 519	**M = 538**

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform stieg der Schmelzpunkt auf 172° und der Körper zeigte alle Eigenschaften des von Möhlau[1]) beschriebenen Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfids, welches er durch Erhitzen des aus dem Leukauranin $(CH_3)_2NC_6H_4)_2C(H)-NH_2$ durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Tetramethyldiamidothiobenzhydrols in alkoholischer Lösung erhalten hat.

Als ich nach der Isolierung des in der alkoholischen Schwefelammoniumlösung ausgefallenen Reaktionsprodukts

[1]) Ber. XXXV; 378.

das erhaltene, klare Filtrat einige Zeit lang mit Luft in Berührung liess, schied sich nach ca. einem Tag ein Körper vom Schmelzpunkt 184° aus.

Die Analyse des Rohprodukts ergab:

Schwefel-Bestimmung: s = 0,2400; $BaSO_4$ = 0,1663.
Stickstoff- „ s = 0,2589; v = 19,3 ccm;
t = 16°; b = 742,5 mm
Verbrennung: Nr. 1. s = 0,2253; CO_2 = 0,6027; H_2O = 0,1730
„ Nr. 2. s = 0,1946; CO_2 = 0,5215; H_2O = 0,1535

Gefunden:	Berechnet für:	
C = 72,96%; 73,09%	C = 73,90%	$(CH_3)_2NC_6H_4$ $(CH_3)_2NC_6H_4$ >CH—S $(CH_3)_2NC_6H_4$ $(CH_3)_2NC_6H_4$ >CH—S
H = 8,61%; 8,84%	H = 8,51%	
S = 9,51%;	S = 9,38%	Disulfid aus Tetramethyldiamidothiobenzhydrol.
N = 8,54%;	N = 8,21%	
99,59%	100,00%	

Berechnet für:	
C = 77,54%	$(CH_3)_2NC_6H_4$ $(CH_3)_2NC_6H_4$ >CH >S $(CH_3)_2NC_6H_4$ $(CH_3)_2NC_6H_4$ >CH
H = 8,92%	
S = 4,92%	Sulfid aus Tetramethyldiamidothiobenzhydrol.
N = 8,62%	
100,00%	

Die Zusammensetzung spricht also mehr für das Disulfid. Durch Reinigen des bei 184° schmelzenden Rohprodukts mit Aceton und Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 207°, wie ihn Möhlau[1]) für das Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid angab, welches er als Spaltungsprodukt aus Benzolazophenylleukauramin und Mehrfach-Schwefelammonium erhielt. Dieses Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid:

[1]) Ber. XXXV; 379.

$$(CH_3)_2NC_6H_4 > C.S.S.C < C_6H_4N(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2NC_6H_4 > H \quad H < C_6H_4N(CH_3)_2$$

entstand auch durch wochenlanges Liegen des Tetramethyldiamidothiobenzhydrols an der Luft oder noch rascher beim Schütteln des letzteren in einer absolut alkoholischen Natriumalkoholatlösung mit Luft. Schüttelte ich jedoch das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol in einer alkoholischen Ammoniaklösung mit Luft, so bildete sich kein Disulfid, sondern es entstand das Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid.

Als ich das alkoholische Schwefelammonium, ehe ich es mit dem Tetramethyldiamidobenzhydrol in Reaktion brachte, vorher längere Zeit mit Luft schüttelte, entstand nicht das Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid, sondern ausschliesslich das Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid.

Dass sich dieses letztere Disulfid aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol niemals durch Anwendung von Mehrfach-Schwefelammonium bilden kann, ging am besten daraus hervor, dass sich beim Eintragen von 1 g des Hydrols in die 15fache Menge alkoholischen Schwefelammoniums, in welchem vorher bis zur Sättigung Schwefelblumen gelöst wurden, nach einiger Zeit nur das Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid gebildet hatte. Es wäre also unrichtig, wenn man annehmen wollte, das Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid entstehe aus dem Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid durch einfache Addition von Schwefel.

Als ich 1 g des Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfids in verdünnter Salzsäurelösung mit Zinkstaub behandelte, nach einiger Zeit abfiltrierte und mit verdünntem Ammoniak fällte, erhielt ich durch die stattgehabte Reduktion das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol, das ich durch die Umwandlung unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das bei 172° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid identifizierte.

b) Das Tetraäthyldiamidobenzhydrol.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf das Tetraäthyldiamidobenzhydrol herrscht teilweise Analogie mit den soeben beschriebenen Verhältnissen.

In schon angegebener Versuchsbedingung erhielt ich hier ein bei ca. 50° schmelzendes Rohprodukt, das sich nach der Molekulargewichtsbestimmung als das Tetraäthyldiamidothiobenzhydrol erwies.

$s = 0{,}2072$; $\Delta = 0{,}17$; $L = 0{,}19{,}4$; $K = 53$ für Benzol.

Gefunden:	Berechnet für: $\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!>\!CHSH$
$M = 333$	$M = 342$.

Dieses bei 50° schmelzende Thioderivat gab beim Erhitzen in alkoholischer Lösung gemäss folgender Gleichung:

$$2\begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!>\!CHSH = H_2S + \begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!>\!C{-}H \quad S \quad \begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!>\!C{-}H$$

leicht Schwefelwasserstoff ab und schied dabei einen krystallisierten Körper ab, der bei 159° schmolz und dessen unten ausgeführte Analyse die Richtigkeit dieser Gleichung bestätigte.

Bei Anwendung von ammoniakhaltigem, alkoholischem Schwefelammonium erhielt ich aus dem Tetraäthyldiamidobenzhydrol nach ca. 14 Tagen ein bei 135° schmelzendes Rohprodukt, welches das unreine Tetraäthyldiamidodiphenylmethylsulfid ist, wie die Molekulargewichts-Bestimmung zeigte.

s = 0,2419; Δ = 0,1; L = 20,1; K = 53 für Benzol.

Gefunden:	Berechnet für:
M = 638	**M = 650**

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH \qquad >S \qquad \begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH$$

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol stieg der Schmelzpunkt dieses bei 135° schmelzenden Produks ebenfalls auf 159°. Eine Analyse desselben ergab:

Schwefel-Best.: s = 0,1666; $BaSo_4$ = 0,0595;
Stickstoff- „ s = 0,1815; N = 14,3 ccm; t = 17,5°; b = 753 mm
Verbrennung: s = 0,2713; H_2O = 0,2216; CO_2 = 0,7739.

Gefunden:		Berechnet für:
S = 4,90%	S =	4,92%
N = 9,06%	N =	8,62%
H = 9,15%	H =	8,92%
C = 77,79%	C =	77,54%
100,90%		100,00%

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH \qquad >S \qquad \begin{matrix}(C_2H_5)_2NC_6H_4\\(C_2H_5)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH$$

Die Eigenschaften des Tetraäthyldiamidodiphenylmethylsulfids sind ganz analog. denen der entsprechenden Methylverbindung, ebenso die Löslichkeitsverhältnisse. Als ich es mit Eisessig erhitzte, wurde die Lösung gleichfalls tiefblau, während sie in der Kälte farblos blieb.

Es wurde auch versucht, zu einem dem Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid analogen Tetraäthyldiamidodiphenylmethyldisulfid zu gelangen, allein hier waren alle angestellten Versuche ergebnislos.

So wurde das Tetraäthyldiamidothiobenzhydrol monatelang auf dem Uhrglas an der Luft liegen gelassen, ferner wurde es in absolut alkoholischer Natriumalkoholatlösung mit Sauerstoff geschüttelt, aber nie erhielt man einen

disulfidartigen Körper, sondern das Endprodukt war stets das bimolekulare Menosulfid

$$\begin{matrix}(C_2H_5)\,N\,C_6H_4\\(C_2H_5)\,N\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.S.CH\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\,N\,(C_2H_5)_2\\C_6H_4\,N\,(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Auch der Versuch, aus dem Tetraäthyldiamidothiobenzhydrol durch Oxydation mit Jod das gesuchte Disulfid zu erhalten, verlief im negativen Sinne.

VIII. Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Tetramethyldiamidobenzophenon.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon zeigte im Gegensatz zu den bisher untersuchten aromatischen Kotonen die auffallende Tatsache, dass es in der Kälte unter dem Einfluss des alkoholischen Schwefelammoniums kein Disulfid zu bilden vermag.

Als ich z. B. 2 g Tetramethyldiamidobenzophenon mit 30 ccm alkoholischen Schwefelammoniums über ein Jahr im luftdicht verschlossenen, bis oben angefüllten Gefäss stehen liess, resultierten nach dieser Zeit Krystallblättchen, die schwefelfrei waren und bei 170° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 172°, wie er dem reinen Tetramethyldiamidobenzophenon zukommt.

In der Kälte vermag somit alkoholisches Schwefelammonium das Michlersche Keton nicht zu verändern.

Beim Erhitzen des Tetramethyldiamidobenzophenons mit alkoholischem Schwefelammonium trat Reduktion desselben ein und ich erhielt je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen verschiedene Produkte.

Die Reduktion erfolgte meist bis zum Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Dieser Fall trat ein, als ich längere Zeit erwärmte, oder auf höhere Temperaturen erhitzte, oder ein Schwefelammonium benutzte, das vor allem viel Schwefelwasserstoff enthielt.

So resultierte hauptsächlich Tetramethyldiamidodiphenylmetan bei folgenden Versuchen:

1. 3 g Michlers Keton mit 30 ccm alkoholischen Schwefelammoniums 24 Stunden auf 130°.
2. 3 g Michlers Keton mit 30 ccm alkoholischen Ammoniumsulfhydrats 10 Stunden auf 120—130°.
3. 3 g Michlers Keton mit 30 ccm ammoniakhaltiges alkoholisches Schwefelammonium 6 Stunden auf 160—170°.

Die auf diese Weise erhaltene Base stellt glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 88° vor. Eine Analyse ergab:

Verbrennung: s = 0,2301; CO_2 = 0,6735; H_2O = 0,1773;
Stickstoffbest.: s = 0,1973; N = 18,7 ccm; t = 15°; b = 753 mm.

Gefunden:	Berechnet für: $CH_2<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$
C = 79,84 %	C = 80,46 %
H = 8,64 %	H = 8,59 %
N = 11,17 %	N = 10,94 %
99,65 %	99,99 %

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren der bei 88° schmelzenden Base aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 90°, was auch nach Beilstein der Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidodiphenylmethans ist.

Bei jeder Behandlungsweise des Michler'schen Ketons mit alkoholischem Schwefelammonium im Bombenrohr beobachtete ich aber auch zugleich noch einen geringen Anteil eines unlöslichen Rückstandes. Wurden z. B. 4 g Tetramethyldiamidobenzophenon mit frisch bereitetem Schwefelammonium nach den Angaben des obigen Versuches Nr. 1 erhitzt, so erhielt ich 0,6 g eines weissen, krystallinischen Rückstandes vom Schmelzpunkt 206°. Krystallisierte ich diesen Körper aus Benzol um, so schmolz er konstant bei 207°. Dies ist aber der Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid. Auch durch die

Löslichkeitsverhältnisse zeigte sich der gewonnene Rückstand mit diesem Disulfid identisch.

Das Auftreten des Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfids ist hier nicht verwunderlich. Denn dadurch, dass das Schwefelammonium das Michlersche Keton reduziert, wird es selbst exydiert. Die entstehenden Sauerstoffverbindungen des Schwefelammoniums wirken aber auf das intermediär durch Reduktion entstehende Tetramethyldiamidothiobenzhydrol derart ein, dass das letztere dadurch zum Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid reduziert wird. Etwas Ähnliches konstatierte ich schon einmal. Als ich nämlich ein durch Luft oxidiertes, alkoholisches Schwefelammonium auf Tetramethyldiamidobenzhydrol einwirken liess, konnte ich fast nur die Bildung des entsprechenden Disulfids konstatieren.

IX. Versuche, einige Pinakone in Thioderivate überzuführen.

Wie schon im theoretischen Teile dieser Arbeit betont wurde, war es sehr von Interesse, das Benzpinakon und Tetramethyldiamidobenzpinakon daraufhin zu untersuchen, ob sie beide im Stande sind, Thioderivate zu liefern und in welcher Weise diese Umwandlung etwa erfolgt. Denn bei den entsprechenden Ketonen und Hydrolen hat sich eine merkwürdige Eigentümlichkeit ergeben, derart, dass durch die Einwirkung des alkoholischen Schwefelammoniums auf das Benzophenon noch ein Disulfid entsteht, während dies beim amidoalkylierten Keton nicht mehr der Fall ist. Umgekehrt wird andererseits unter dem Einfluss desselben Agens das Benzhydrol nicht mehr angegriffen, während sich dagegen das amidoalkylierte Hydrol ausserordentlich leicht in ein Thioderivat verwandelt.

Dieses verschiedene Verhalten trifft bei den Pinakonen nicht mehr zu, denn beide, Benzpinakon und das Tetramethyldiamidobenzpinakon wurden in keiner Weise mehr in Thioderivate umgewandelt, wie folgende Versuche ergaben.

So wurden 8 g Benzpinakon vom Schmelzpunkt 186° in 120 ccm einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung eingetragen und im gutverschlossenen Kölbchen, das bis oben angefüllt war, aufbewahrt. Nach etwa einem Jahr isolierte ich das Produkt, wobei es sich zeigte, dass es schwefelfrei war und bei 183° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol stieg der Schmelzpunkt wieder auf 186°, demjenigen des Ausgangsprodukts. Es trat also keine Einwirkung ein.

Nun wurden 3 g Benzpinakon mit 3 g Phosphorpentasulfid innig gemengt und in einem trockenen Kölbchen im Ölbad erhitzt. Bei einer Innentemperatur von 125° trat Schmelzen des Gemisches ein. Hierauf erhitzte ich noch

so lange bis die Innentemperatur 160° betrug, welche Temperatur 5 Minuten lang eingehalten wurde. Die erstarrte, geschmolzene Masse wurde mit Chloroform extrahiert und diese Lösung mit Alkohol gefällt. Dadurch erhielt ich ca. 2,5 g eines schwefelfreien Körpers in Form rein weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180°. Der Schmelzpunkt blieb hier konstant. Im Gegensatz zum Benzpenikon löste sich der erhaltene Körper nicht mehr in Äther auf. Man hat es also infolge dieser Eigenschaft und des Schmelzpunktes jedenfalls mit dem β-Benzpinakalin zu tun.

Das Tetramethyldiamidobenzpinakon stellte ich mir nach der Angabe in der Zeitschrift für Elektrochemie (Bd. 8 p. 849) dadurch dar, dass ich Michlers Keton unter Anwendung einer Kupferkathode elektrolysierte.

Beim 14 tägigen Stehen von 1 g dieses Pinakons mit 15 ccm alkoholischen Schwefelammoniums in der Kälte trat keine Bildung von Thioderivaten ein.

Ebensowenig erreichte ich eine Schwefelung des Pinakons, als ich 1 g desselben mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung einen Tag lang im Bombenrohr auf 120° erhitzte.

Wurde 1 g des Tetramethyldiamidobenzpinakons in 15 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und Schwefelwasserstoff mehrere Stunden lang eingeleitet, so erfolgte weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei der des Wasserbads eine Bildung eines Thioderivats.

Als ich nun 2 g des Tetramethyldiamidobenzpinakons mit 2 g Phosphorpentasulfid mischte, und das Gemisch im trockenen Kölbchen im Ölbad erhitzte, war lange keine Einwirkung bemerkbar Erst bei ca. 180° trat ein starkes Aufquellen der Masse ein, die hierbei braun wurde. Das erhaltene Produkt war weder in organischen Lösungsmitteln, noch in Säuren löslich. Es trat also tiefgehende Zersetzung des Tetramethyldiamidobenzpinakons ein. Somit konnten weder das Benzpinakon, noch das Tetramethyldiamidobenzpinakon in Thioderivate übergeführt werden.

X. Entschwefelung des Tetramethyldiamidodiphenyl-methyl-Sulfids und -Disulfids.

2 g des Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfids wurden in einer entsprechenden Xylolmenge gelöst und nach der Zugabe einiger Tropfen trockenen Quecksilbers wurde das Ganze im Kölbchen mit Steigrohr ca. 4 Stunden zum Kochen erhitzt. Schon gleich zu Anfang schied sich Schwefelquecksilber aus. Nach beendeter Entschwefelung wurde der erkaltete Inhalt des Kölbchens filtriert. Der entschwefelte Körper hatte sich, da er in kaltem Xylol unlöslich ist, mit dem Schwefelquecksilber ausgeschieden. Von letzterem trennte ich ihn durch Behandeln mit kalter, verdünnter Salzsäure und fällte die abfiltrierte klare Lösung in der Kälte mit Ammoniak aus. Auf diese Weise erhielt ich ein schmutzigweisses schwefelfreies Produkt in einer Ausbeute von über 1 g. Dieses Produkt wurde zweimal aus siedendem Toluol, in welchem es sich ziemlich schwer löst, unkrystallisiert. Dadurch erhielt ich lange, weisse, seidenartig glänzende Nadeln, die sich bei 280° dunkel färbten, und bei 315° unter Verkohlung unscharf schmolzen.

Die neue Base ist gegen Salzsäure-Dämpfe ziemlich empfindlich, wobei sie sich grün färbt. Das reine Chlorhydrat derselben liess sich nicht darstellen, da beim Einleiten von Salzsäuregas in die Toluollösung der Base das Chlorhydrat harzartig ausfiel. Mit Eisessig gab die Base in der Wärme eine Blaufärbung, in der Kälte jedoch nicht.

Sie ist sehr schwer resp. unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Naphtalin. In heissem Toluol löst sich ein kleiner Teil auf.

Analyse der reinen Base:

Verbrennung: s = 0,1864; CO_2 = 0,5502; H_2O = 0,1413.
Stickstoff-Bestimmung: s = 0,1563; v = 15,4 ccm
t = 17,5°; b = 752 mm.

Gefunden:	Berechnet für:	
C = 80,47%	C = 80,63%	$CH<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$
H = 8,50%	H = 8,31%	$CH<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$
N = 11,25%	N = 11,06%	Oktomethyltetraamido-tetraphenyläthan.
100,22%	100,00%	

Molekulargewichts-Bestimmung:

Da die Base in allen organischen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist, wurde die Bestimmung in wasserfreiem Eisessig ausgeführt. Der Eisessig wurde vorher durch Ausfrierenlassen und zweimaliges Destillieren gereinigt. Siedepunkt = 118°. Da der Eisessig vollständig wasserfrei war, konnte er trotz der basischen Natur der zu bestimmenden Base als indifferent betrachtet werden. Dieselbe löst sich hier unter kaum merklicher Blaufärbung.

s = 0,3117; L = 26,5; J = 0,09; K = 38,9 für Eisessig.

Gefunden:	Berechnet für:	
M = 508,4	**M = 506.**	$CH<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$ $CH<^{C_6H_4R(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$

Diejenige Base, welche ich durch Entschwefeln des Tetramethyldiamidodiphenylmethylsulfid mit Quecksilber in analoger Weise, wie soeben angegeben, erhielt, erwies sich als identisch mit dem eben beschriebenen Oktomethyltetraamidotetraphenylöthan.

Platinsalz der Base:

Dasselbe stellte ich mir dar, indem ich die reine Base in verdünnter Salzsäure löste und dann mit überschüssigem Platinchlorid fällte.

Analyse des Platinsalzes:

1) s = 0,3714 g Pt = 0,1048 g
2) s = 0,2197 g Pt = 0,0628 g

Gefunden:	Berechnet für: $CH<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}.PtCl_4$
1) Pt. = 28,21 %	Pt = 29,40 % $CH<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}.PtCl_4$
1) Pt. = 28,22 %	

Ein auf dieselbe Weise dargestelltes Platinsalz ergab folgende Resultate:

a) Chlorbestimmung: s = 0,2678 g; AgCl = 0,3284 g
b) Platinbestimmung: s = 0,2358 g; Pt = 0,0688 g

Gefunden:	Berechnet für: wie vorher.
Cl = 30,3 %	Cl = 32,17 %
Pt = 29,17 %	Pt = 29,40 %

Auffallend sind hier die inkonstanten Zusammensetzungen der Platinsalze. Doch trifft man derartige Abweichungen in der Zusammensetzung der Platinsalze häufiger bei Basen an. Ein ähnliches Verhalten hat z. B auch Baither[1]) konstatiert.

Die aus der Base erhaltenen Platinsalze sind hellgelb gefärbt. Unter dem Mikroskope erscheinen sie in Form kugelliger Aggregate.

---

[1]) Ber. XX. 3290.

XI. Entschweflung des Dimethylamidophenylmethyldisulfids.

Nach dem Vorangehenden zeigte es sich, dass sich das Tetramethyldiamidodiphenylmethyldisulfid sehr leicht in das Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan durch Entschweflung verwandeln liess. Diese Reaktion sollte nun in analoger Weise auf das Dimethyldiamidophenylmethyldisulfid:

$$(CH_3)_2N\,C_6H_4\,.\,CH_2\,-\,S$$
$$(CH_3)_2N\,C_6H_4\,.\,CH_2-S$$

übertragen werden, um zum Tetramethyldiamidodiphenyläthan:

$$(CH_3)_2N\,C_6H_4\,.\,CH_2$$
$$(CH_3)_2N\,C_6H_4\,.\,CH_2$$

zu führen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Entschweflung viel schwieriger verläuft, und die vermutete Analogie bei der Ausführung der Reaktion nicht eintritt.

Als ich 3 g des Dimethylamidophenylmethyldisulfids unter Zugabe von Quecksilber in einer Lösung von Toluol erhitzte, schied sich langsam ein schwarzer Niederschlag ab. Derselbe war teilweise in Salzsäure löslich, so dass vielleicht ein Teil des Quecksilbers durch die basischen Gruppen an den organischen Rest gebunden ist und nicht als reines Schwefelquecksilber vorliegt. Diese Art der Entschweflung ging ausserordentlich langsam vor sich und nach 2—3 wöchentlichem Erhitzen war die Entschweflung noch nicht beendet. Als ich das Quecksilber durch Kupferpulver ersetzte, trat überhaupt keine Einwirkung ein. Die Entschweflung dieses Disulfids ging auch dann noch äusserst langsam vor sich, als ich Quecksilber mit kochender Xyloll-lösung zur Anwendung brachte.

Deshalb wurde das Dimethylamidophenylmethyldisulfid dadurch entschwefelt, dass ich es mit der 3 fachen Gewichtsmenge an Kupferpulver innig mischte und erhitzte.

Ein inniges Gemenge von 27 g Dimethylamidophenylmethyldisulfid mit 81 g Kupferpulver wurde zu ca. gleichen Teilen in 2 Kölbchen verteilt, welche ich nacheinander in ein Paraffinbad, dessen Temperatur ca. 140° betrug, tauchte. Der Kolbeninhalt sinterte bald zusammen und, als das Innenthermometer etwa 110° anzeigte, trat Reaktion ein, indem der Quecksilberfaden schnell auf 210—220° stieg.

Nach eingetretener Reaktion wurde das Kölbchen aus dem Bad genommen und die erkaltete, geschmolzene Masse mit verdünnter Salzsäure, resp. Äther extrahiert. Verdünnte Salzsäure wurde deshalb angewandt, damit eventuelle Zersetzungsprodukte, die nicht mehr basisch sind, zurückbleiben. Die klare salzsaure Lösung wurde in der Kälte mit verdünntem Ammoniak gefällt und das stets schmierig ausfallende Produkt mit Äther extrahiert, worauf die ätherische Lösung längere Zeit über geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurde.,

Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt ich immer bei allen analog ausgeführten Versuchen ein dickflüssiges hellbraunes bis dunkelbraunes Öl, das nach 8tägigem Behandeln in einer Kältemischung nicht fest wurde. Bei starkem Abkühlen erstarrte das Öl stets glasig, um bei gewöhnlicher Temperatur ohne Ausscheidung von Krystallen wieder dickflüssig zu werden.

In kaltem Alkohol und Ligroin war der grösste Teil des Entschweflungsproduktes unlöslich. Doch gelang es mir nicht, durch Behandlung des Öls mit diesen oder anderen organischen Solventien einen festen Körper zu isolieren. Auch beim Auflösen des Öls in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen der klaren Lösung in der Kälte erhielt ich stets eine dicke, schmierige Abscheidung.

Die absolut ätherische Lösung des längere Zeit im Vakuumexsikkator aufbewahrten Entschweflungsprodukts

schied beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure eine harzige Masse ab, und es konnte kein krystallisiertes Chlorhydrat isoliert werden.

Beim Versetzen einer verdünnten salzsauren Lösung der Base mit gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung schied sich ein starker, gelber Niederschlag von amorphem Aussehen ab. Derselbe schmilzt sehr unscharf bei ca. 50°. Dieses Pikrat ist in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Behandeln mit warmen Lösungsmitteln schmolz es zu einer braunen Masse, ohne dass Lösung eintrat. Als ich das rohe Pikrat mit Wasser auswusch und mit verdünnter Natronlauge wieder zersetzte, erhielt ich nach dem Ausäthern, Trocknen der ätherischen Lösung und Verdunsten des Äthers das schmierige Öl wieder zurück.

Das dickflüssige Entschweflungsprodukt wurde nun, da es nicht krystallisiert erhalten werden konnte, durch die Analyse genauer untersucht. Zu diesem Zwecke laugte ich die nach obiger Beschreibung dargestellte, entschwefelte Masse mit verdünnter Salzsäure in der Kälte aus und fällte die filtrierte, klare Lösung mit Ammoniak. Hierauf ätherte ich aus und trocknete die mehrmals mit Wasser geschüttelte ätherische Lösung nach dem Filtrieren einige Tage über geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Äthers bewahrte ich das hellbraune, zurückbleibende Öl etwa 8 Tage im Vakuum-Exsikkator über Chlorcalcium auf und verwandte es dann direkt zur Analyse.

Verbrennung: s = 0,2060; CO_2 = 0,6057; H_2O = 0,1688.
Stickstoff-Bestimmung: s = 0,2279; v = 21,45 ccm;
t = 23°; b = 753 mm.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{24}N_2$	
C = 80,20%	C = 80,59%	$(CH_3)_2NC_6H_4 . CH_2$
H = 9,19%	H = 8,96%	$(CH_3)_2NC_6H_4 . CH_2$
N = 10,58%	N = 10,45%	
99,97%	100,00%	

Es wurde nun noch eine Stickstoffbestimmung des Entschweflungsproduktes gemacht, das direkt mit Äther aus der Reaktionsmasse extrahiert und nach obigen Vorsichtsmassregeln getrocknet wurde.

Stickstoff-Bestimmung: s = 0,2132; b = 742 mm;
t = 19°; v = 20,4 ccm.

Gefunden:	Berechnet: wie oben.
N = 10,59%	N = 10,45%.

Platinsalz:

Dasselbe stellte ich mir dar, indem ich in die warme verdünnte salzsaure Lösung des basischen Öls überschüssiges Platinchlorid gab. Das Platinsalz ist hellgelb gefärbt und zeigt unter dem Mikroskop kugelige Gebilde ohne Krystallform.

s = 0,4215; Pt = 0,1181.

Gefunden:	Berechnet für: $\begin{matrix}CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2.HCl\\ \vdots\\ CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2.HCl\end{matrix}PtCl_4$
Pt = 28,02%	Pt = 28,76%

Molekulargewichtsbestimmung der Base:

Benzol = 19,7; s = 0,4318; Δ = 0,62; K = 53;

Gefunden:	Berechnet für: $\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4-CH_2\\ \vdots\\ (CH_3)_2NC_6H_4-CH_2\end{matrix}$
M = 187	M = 268.

Die Analyse des Platinsalzes und die Molekulargewichtsbestimmung deuten demnach darauf hin, dass das Entschweflungsprodukt kein einheitlicher Körper ist.

Es musste deshalb das rohe Entschweflungsprodukt durch fraktionierte Destillation im Vakuum in seine Bestandteile zerlegt werden, vorher aber wurde ein Versuch von Schoop[1]) nachgemacht, welcher berichtet,

[1]) Ber. XIII. 2196

dass er das Tetramethyldiamidodiphenyläthan dadurch erhielt, dass er Dimethylanilin mit Äthylenbromid längere Zeit erhitzte. Da Schoop zwar eine Analyse seines so erhaltenen Körpers ausführte, nicht aber eine Molekulargewichtsbestimmung, so war nicht ausgeschlossen, dass er einen Körper von niedrigerem Molekulargewicht in Händen hatte, ähnlich wie er bei der Einwirkung von Acethylenbromid auf Dimethylanilin nicht das Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan, wie er vermeinte, sondern das Dimethylamidodiphenylmethan erhielt. Von dem Schoop'schen Versuch gebe ich eine nähere Beschreibung, da sie einige kleine Abänderungen enthält, und Auskunft über die erhaltene Ausbeute gibt.

188 g Acethylenbromid wurden mit 242 g Dimethylanilin 8 Tage lang ununterbrochen unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde schwach alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin statt durch Abdampfen in einer Schale, mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei der grösste Teil desselben wieder zurückgewonnen wurde. Der Kolbenrückstand wurde nun mit Äther extrahiert und letzterer nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geglühtem Natriumsulfat wieder verdampft. Das zurückbleibende braune Öl destillierte ich, wobei die Hälfte bei ca. 360° überging. Da dieses Destillat noch nach 5tägigem Stehen in einer Kältemischung nicht fest wurde, destillierte ich es nochmals und erhielt zu ca. gleichen Teilen eine Fraktion bis zu 300—360°. Letzterer Anteil wurde erst fest, als ich etwas von dem Öl längere Zeit mit Aceton auf dem Uhrglas stark rieb. Nach dem Impfen des Öls mit diesem festen Anteil erstarrte es nach einiger Zeit. Der feste Körper, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in einer Ausbeute von ca. 3 g in hübschen, weissen, haarförmigen Nadeln erhalten wurde, schmolz scharf bei 50° und zeigte auch sonst alle Eigenschaften des von Schoop beschriebenen Tetramethyldiamidodiphenyläthans.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung erwies auch die Richtigkeit der Schoop'schen Auffassung der isolierten Base als Tetramethyldiamidodiphenyläthan, für welche er die Analyse schon durchgeführt hatte.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Benzol = 21,29; $s_1 = 0{,}4006$; $s_2 = 0{,}6213$;
$\Delta_1 = 0{,}42$; $\Delta_2 = 0{,}645$; K = 53.

Gefunden:	Berechnet für: $(CH_3)_2NC_6H_4.CH_2$ $(CH_3)_2NC_6H_4.CH_2$
M = 235,2	M = 268.
$M_a = 237{,}6$.	

Die auf Grund der Elementaranalyse gemachte Annahme, dass das dickflüssige Entschwefelungsprodukt des Dimethylamidophenylmethyldisulfids das gesuchte Tetramethyldiamidodiphenyläthan schon sei, hat sich also durch die Molekulargewichtsbestimmung des Entschwefelungsprodukts und durch den Schopp'schen Versuch als irrig erwiesen.

Deshalb wurde das Entschweflungsprodukt des Dimethylamidophenylmethyldisulfids der Vakuumdestillation unterworfen. Angewandt wurden 17 g des Öls, welche ich aus ca. 30 g Disulfid erhielt. Der Druck betrug 22 mm. Die Destillation musste äusserst vorsichtig ausgeführt werden, da stets heftiges Schäumen eintrat. Infolgedessen nahm die wegen der hohen Temperatur im Luftbad ausgeführte Destillation oft lange Zeit in Anspruch.

Fraktion I.

Innentemperatur	Temperatur des Luftbades
95—110°	180—245°.

Bei 97° geht fast der grösste Teil dieser Fraktion über. Ausbeute ca. 4 g. Die Ausbeute dieser Fraktion war bei verschiedenen Versuchen eine verschiedene, was

wohl darauf zurückzuführen ist, dass bei der Entschweflung die erreichte Temperatur oft um 10° variierte.

Fraktion II.

Das Thermometer im Innern stieg rasch bis 200°.

Innentemperatur	Aussentemperatur
200—250°	245 bis über 360°.

Bei dieser Fraktion ging ein weiterer Anteil von 4 – 5 g über und zwar ist ist die Fraktion, die etwas über 200° überging, teilweise fest und es musste bei dieser Temperatur darauf geachtet werden, dass sich das Rohr des Destillationskölbchens nicht verstopfte.

Als ich diese Fraktion einige Tage stehen liess, vermehrte sich der feste Anteil kaum merklich. Die feste Substanz wurde von dem anhaftenden Öle durch Verreiben mit Ligroin getrennt, in welchem sich der ölige Anteil auflöst, der feste jedoch nicht. Ausbeute des bei ca. 148° schmelzenden Rohkörpers ca. 0,6 g.

Wurde nach dem Verdunsten des Ligroins das zurückbleibende Öl dieser Fraktion nochmals im Vakuum destilliert, so erhielt ich bei 22 mm und 97° wiederum ein geringes Destillat. Das Thermometer stieg dann wieder rasch bis über 200° und ich erhielt neben einem geringen Kolbenrückstand wieder eine Fraktion von 200—250°, aus der wieder 0,1 g des bei 148° schmelzenden festen Körpers, wie oben, isoliert werden konnte. Es musste also während der Destillation Zersetzung eingetreten sein, denn es hatte sich aus der hochsiedenden Fraktion wieder eine niedrig siedende gebildet. Somit ist nicht ausgeschlossen, dass der feste Körper, der dabei isoliert wurde und weiter unten genauer besprochen werden soll, ebenfalls als ein Zersetzungsprodukt zu betrachten ist.

Fraktion III.

Das Thermometer stieg nach der zweiten Fraktion rasch auf 300°. Zwischen 300—330° ging ein brauner,

schmieriger Anteil über, der in der Kältemischung nicht fest wurde. Dieses Destillat löste sich nicht mehr vollständig in Salzsäure auf.

Rückstand.

Im Kölbchen verblieb ein dunkler, schmieriger Rückstand, der sich ebenfalls nicht mehr in Salzsäure löste.

Die Fraktion, welche bei 22 mm und 97° überging, wurde näher untersucht. Als ich diesen Anteil bei Atmosphärendruck destillierte, erhielt ich einen kleinen Vorlauf, während der grösste Teil bei 207° überging.

Da dieser Siedepunkt auf das Dimethyl-p-Toluidin mit dem Siedepunkt 207,5 – 208° deutete, wurde zunächst eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, um zu entscheiden, ob ich es mit einer so niedrig molekularen Base zu tun hatte. Die Bestimmung bestätigte dies.

Molekulargewichtsbestimmung.

Benzol: 19,29; $\Delta = 0{,}7$; $s = 0{,}3216$.

Gefunden:	Berechnet für: $CH_3 . C_6H_4 N(CH_3)_2$
$M = 128{,}2$	$M = 135$.

Auch die Verbrennung sprach dafür, dass der bei 207° bei Atmosphärendruck siedende Anteil das Dimethyl-p-Toluidin sei.

Verbrennung: $s = 0{,}2137$; $CO_2 = 0{,}6293$; $H_2O = 0{,}1866$.

Gefunden:	Berechnet für: $CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$
C = 80,32 %	C = 80,00 %
H = 9,79 %	H = 9,63 %

Die bei 207° destillierende Base hatte auch mit dem Dimethyl-p-Toluidin die Eigenschaft gemeinsam, dass es in der alkoholischen salzsauren Lösung mit Amylnitrit kein Nitrosoderivat liefert, im Gegensatz zu denjenigen Homo-

logen des Dimethylanilins, deren p-Wasserstoff-Atom noch frei ist. Zum weiteren Vergleich der bei 207° destillierenden Base mit dem Dimethyl-p-Toluidin stellte ich mir das Pikrat des letzteren dadurch her, dass ich das Dimethyl-p-Toluidin mit einer gesättigten, wässerigen Pikrinsäurelösung verrieb. Dabei schied sich eine hellgelbe Fällung ab. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich das Pikrat des Dimethyl-p-Toluidins in Form prismatischer Nadeln, die bei 128° scharf schmolzen.

In analoger Weise stellte ich mir das Prikrat der bei 207° destillierenden Base dar und fand, dass dasselbe nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser dieselbe Krystallform und denselben scharfen Schmelzpunkt zeigte.

Es dürfte somit die Identität der bei 207° siedenden Base, welche ich als Bestandteil aus dem Entschweflungsprodukt des Dimethylamidophenylmethyldisulfids isolierte, mit dem Dimethyl-p-Toluidin erwiesen sein.

Der in einer Ausbeute von 0,7 g erhaltene feste Körper vom unscharfen Schmelzpunkt 148° der zweiten Fraktion wurde zur weiteren Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dabei stieg der Schmelzpunkt zuerst auf 158°, das zweite Mal auf 159°. Hier blieb der Schmelzpunkt des in Form langer, in der Mitte verdickter Spiesse krystallisierenden Körpers konstant. Die Ausbeute betrug ca. 0,5 g.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Werte:

Verbrennung: s = 0,1231; CO_2 = 0,3630; H_2O = 0,0989;
Stickstoff-Best.: s = 0,1437; T = 18,5°; v = 13,3 ccm;
b = 737,5 mm.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{24}N_2$
C = 80,43%	C = 80,59%
H = 9,01%	H = 8,96%
N = 10,38%	N = 10,45%
99,82%	100,00%

Molekulargewichtsbestimmung:

Benzol = 19,86; s = 0,1185; Δ = 0,135.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{24}N_2$
M = 234,2	M = 258.

Aus dieser Benzollösung der Molekulargewichtsbestimmung erhielt ich durch Einleiten von Salzsäuregas ein Chlorhydrat in Form weisser, derber, krystallinischer Klumpen, das bei 250° unter Schäumen schmilzt. In wässeriger Lösung reagierte das Chlorhydrat sauer.

Chlorbestimmung:

s = 0,1155; AgCl = 0,0974.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{24}N_2 . 2\,HCl$
Cl = 20,86%	Cl = 20,82%

Als ich die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit wässerige Pikrinsäurelösung versetzte, erhielt ich einen flockigen, hellgelben Niederschlag, der zwischen 190—200° schmolz und sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren liess.

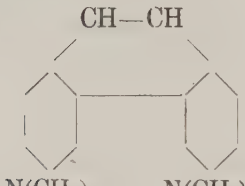
Beim Versetzen der in Chloroform gelösten Base mit einer bromhaltigen Chloroformlösung trat keine Entwicklung von Bromwasserstoff auf, auch blieb die Lösung klar, wurde aber violett gefärbt.

Wie ersichtlich, stimmt die Analyse des in geringer Menge erhaltenen festen Körpers, sowie die Molekulargrösse desselben ziemlich genau auf das Tetramethyldiamidodiphenyläthan. Da letzteres jedoch ein bei 50° schmelzender Körper ist, der ganz andere Eigenschaften hat, als das von mir analysierte Produkt vom Schmelzpunkt 159°, so ist eine derartige Formulierung ausgeschlossen. Man hat es also zweifellos mit einem Isomeren des Tetramethyldiamidodiphenyläthans zu tun, das sich wie schon oben darauf hingewiesen wurde, durch pyrogene Prozesse gebildet haben

muss. Doch fehlen alle Anhaltspunkte über die Art dieser Isomerie Genaueres anzugeben.

Es wäre schliesslich nicht ausgeschlossen, dass das bei 159° schmelzende Produkt ein phenantrenartiger Körper sei.

Doch stimmt wie folgender Vergleich zeigt, die Analyse des Körpers nicht darauf.



$C_{18}H_{20}N_2$

	Gefunden:
C = 81,83%	C = 80,43%
H = 7,57%	H = 9,01%
N = 10,60%	N = 10,38%

Die Entschweflung des Dimethylamidophenylmethyldisulfids führte also nicht zu dem gewünschten Tetramethyldiamidodiphenyläthan, sondern lieferte ein öliges Produkt, aus welchem ich durch Destillation unter vermindertem Druck das Dimethyl-p-Toluidin neben einem in geringer Ausbeute erhaltenen festen Körper isolieren konnte, der die Zusammensetzung des Tetramethyldiamidodiphenyläthans besitzt, aber nicht mit ihm identisch ist.

XII. Entschweflung des Benzyldisulfids.

Die Entschweflung des Benzyldisulfids $\begin{matrix} C_6H_5CH_2.S \\ | \\ C_6H_5CH_2.S \end{matrix}$ welche zum Vergleiche mit den obigen Resultaten der Entschweflung des Dimethylamidophenylmethyldisulfids ausgeführt wurde, lieferte Dibenzyl, obwohl die Entschweflung

viel schwieriger vor sich geht und die Reaktionstemperatur um 70° höher liegt.

Das erforderliche Benzyldisulfid stellte ich mir aus Benzylchlorid dar durch Überführung desselben mit Kaliumsulfhydrat in Benzylmerkaptan mit darauffolgender Oxydation des letzteren mit Luft in alkalischer Lösung.

4 g Benzyldisulfid wurden mit 10 g Kupfer innig gemengt und dieses Gemisch in einem Kölbchen, das sich in einem Paraffinbad befand, erhitzt. Wenn die Aussentemperatur 200° und die Innentemperatur 180° beträgt, tritt Reaktion ein, wobei das Innenthermometer bis 220° steigt. Nachdem das erkaltete Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und letzterer wieder verdampft wurde, hinterblieb ein mit einem gelben Öle getränkte Krystallmasse. Nach dem Abtropfen des Öls erhielt ich einen weissen krystallisierten Körper in einer Ausbeute von über 1 g, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 51° schmolz, welches der Schmelzpunkt des Dibenzyls ist.

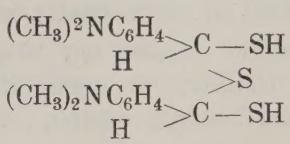
Es hatten sich also auch hier bei der Entschweflung ölige Zersetzungsprodukte gebildet.

Im folgenden seien die Hauptresultate der Arbeit nochmals zusammengestellt.

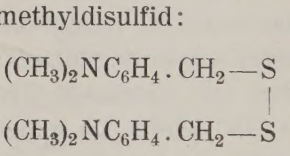
1. Zur Diagnose der Einwirkungsprodukte von Schwefelammonium auf Aldehyde und Ketone ist die Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig weniger geeignet als die mit Natriumamalgam in Alkohol, weil bei der ersteren die Reduktion vielfach zu weit führt, während sie bei letzterer bei den Merkaptanen stehen bleibt, welche sich wesentlich leicht erkennen lassen. (Exp. T. S. 42—43.)

2. Mit dieser Methode wurde nachgewiesen, dass die Endprodukte der Einwirkung von Schwefelammonium auf Dibenzylketon, Benzophenon, Fluorenon, Vanillin, Salicylaldehyd und p-Dimethylamidobenzaldehyd Disulfide sind. (Exp. T. S. 44, 51.)

3. Bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf p-Dimethylamidobenzaldehyd konnte ich als erstes Intermediärprodukt einen polimeren p-Dimethylamidothiobenzaldehyd und als zweites Intermediärprodukt ein bimolekulares Sulfhydrat folgender Konstitution:

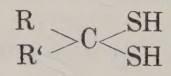


isolieren und analysieren, während als Endprodukt das Dimetylamidophenylmethyldisulfid:



resultiert. (Exp. T. S. 44—52.)

4. Ich habe wahrscheinlich gemacht, dass diese Reaktionsfolge für den Übergang der Aldehyde und des Acetophenons in Disulfide überhaupt gültig ist und dass als weiteres Zwischenprodukt zwischen dem bimolekularen Sulfhydrat noch ein monomolekulares Sulfhydrat:



auftritt. Bei den Ketonen dagegen, welche zwei gleiche Gruppen enthalten, konnten solche Zwischenprodukte nicht gefasst werden.

5. Einen analogen Reaktionsverlauf konnte ich für die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf Aldehyde und Acetophenon nachweisen, welche als Endprodukte die Trithioaldehyde resp. Trithioacetophenon liefern. Auch hier zeigen die Ketone mit gleichen Radikalen ein abweichendes Verhalten. Sie geben vielmehr Thioketone. (Exp. T. S. 57—60.)

6. Für die in 4. und 5. erwähnten Zwischenprodukte konnte ich Konstitutionsformeln aufstellen, welche mit sämtlichen von mir beobachteten Tatsachen im Einklang stehen, aber allerdings für das abweichende Verhalten der Ketone mit gleichen Radikalen keine Erklärung bieten.

7. Die von Lamprecht und Weil dargestellten Carbthiole des Malachitgrüns und Krystallvioletts sind entgegen der Meinung seiner Entdecker als richtige Merkaptane aufzufassen. Ihre Alkaliunlöslichkeit wird durch den Einfluss der basischen Gruppen erklärt und auch die Unmöglichkeit, die Körper zu Disulfiden zu oxydieren, findet in der Anwesenheit der schweren mit dem Merkaptankohlenstoff verbundenen Gruppen genügende Erklärung in den folgenden Beobachtungen:

8. Das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol lässt sich noch langsam zum Disulfid oxydieren, das Tetraäthyldiamidothiobenzhydrol aber überhaupt nicht mehr. (Exp. T. 67, 69.)

Lebenslauf.

Ich, Georg Kränzlein, Sohn des Kaufmanns Heinrich Kränzlein und der Auguste Kränzlein, geb. Sammeth, bin am 27. November 1881 in Wassertrüdingen in Mittelfranken geboren. Der Konfession nach bin ich Protestant.

Meine Vorbildung erhielt ich auf der Realschule zu Rothenburg o. T. und auf der Industrieschule zu Nürnberg. Am 14. Juli 1901 erhielt ich das Reifezeugnis zum Übertritt an die technische Hochschule, besuchte jedoch statt dieser seither die Universität zu Würzburg und arbeitete im hiesigen Laboratorium unter Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch und Herrn Prof. Dr. J. Tafel. Zu Anfang des Wintersemester 1904/05 wurde ich auf ein Jahr Privatassistent des Herrn Prof. Dr. W. Manchot, unter dessen Leitung ich bis Ende des Sommersemesters 1906 den praktischen Teil meiner Dissertation ausführte.

Während meiner Studienzeit widmete ich mich hauptsächlich dem Studium der Chemie, ferner dem der Physik, Botanik und Mineralogie.

Ich besuchte die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Professoren bezw. Dozenten Abert, Braun, Bekenkamp, Des Condres, Hantzsch, Kraus, Ley, Manchot, Petsch, Reitzenstein, Schell, Tafel, Wien, Wislicenus.